

**Untersuchungen zu  
Spincrossover und Valenztautomerie  
an Eisen(II)- bzw. Kobalt(II)-Komplexen**  
(Teil A)

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Erlangung des akademischen Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
genehmigte Dissertation  
(D 386)

vorgelegt von  
**Dipl. Chem. Michèle Graf**

Betreuer der Arbeit: Prof. H.-J. Krüger, Ph. D.

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 22.01.2009

Kaiserslautern 2008

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern am 22.01.2009 als  
Dissertation angenommen.

Dekan:

Prof. Dr. W. Trommer

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. H.-G. Kuball

1. Berichterstatter:

Prof. H.-J. Krüger, Ph. D.

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. H. Sitzmann

Die der vorliegenden Arbeit zugrund liegenden Experimente wurden in der Zeit von Dezember 2003 bis Juni 2008 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Herrn Prof. Hans-Jörg Krüger, Ph. D. durchgeführt.

Herrn Prof. Hans-Jörg Krüger, Ph.D. danke ich sehr herzlich für die Betreuung, die interessante Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und Begeisterungsfähigkeit sowie für das in mich gesetzte Vertrauen.

## Abkürzungsverzeichnis

BiBzIm	2,2'-Bibenzimidazolat
BiBzImH <sub>2</sub>	2,2'-Bibenzimidazol
bipy	2,2' Bipyridin
bpym	2,2'-Bipyrimidin
BzImCOO	Benzimidazol-2-carboxylat
BzImHCOOH	Benzimidazol-2-carbonsäure
cat	Catechol
CN	Cyanid
Cp	Cyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett
dd	Doppeldublett
dbc	3,5-Di- <i>tert</i> -butylcatechol
dbsq	3,5-Di- <i>tert</i> -butylsemichinonat
dbq	3,5-Di- <i>tert</i> -butylchinon
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMF	Dimethylformamid
dppz	Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
gly	Glycinat
IR	Infrarot
KCN	Kaliumcyanid
LMCT	Ligand-Metall-Charge-Transfer
L-N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	2,11-dithia[3.3](2,6)pyridinophan
L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan
L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub>	N,N'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan
L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub>	N,N'-Di- <i>tert</i> -Butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MLCT	Metall-Ligand-Charge-Transfer
NaOH	Natriumhydroxid

NCS	Thiocyanat
NEt <sub>3</sub>	Triethylamin
NMR	nuclear magnetic resonance
phen	1,10-Phenanthrolin
pndc	2,5-Pyrazindicarboxylat
pndcH <sub>2</sub>	2,5-Pyrazindicarbonsäure
ppm	parts per million
ptz	1-Propyl-Tetrazol
pyc	2-Pyridincarboxylat
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sq	Semichinonat
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
stpy	4-Styryl-Pyridin
t	Triplett
T	Temperatur
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
tpa	tris(2-Pyridylmethyl)amin
UV-Vis	ultraviolet-visible
δ	chemische Verschiebung
ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
γ <sub>HS</sub>	high-spin Anteil
λ	Wellenlänge
Λ	Leitfähigkeit
ν	Wellenzahl
χ	Suszeptibilität

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Thermisch induzierte Spinübergänge	1
1.2 Lichtinduzierte Spinübergänge	7
1.3 Valenztautomerie	10
1.4 Zielsetzung und Vorstellung der Liganden	12
<b>2 Eigene Ergebnisse</b>	<b>16</b>
2.1 Synthese und Charakterisierung von Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCS})_2]$ ( $\text{L} = \text{L-N}_4\text{H}_2$ bzw. $\text{L-N}_2\text{S}_2$ )	16
2.1.1 Synthese	16
2.1.2 Strukturelle Eigenschaften	17
2.1.3 Spektroskopische Untersuchungen	22
2.1.4 Magnetische Untersuchungen und Mößbauer-Spektroskopie	27
2.1.5 Elektrochemische Untersuchungen	32
2.2 Synthese und Charakterisierung von Komplexen mit dem makrozyklischen Liganden N,N'-Di-tert-Butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan ( $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ )	34
2.2.1 Synthese	34
2.2.2 Strukturelle Eigenschaften	36
2.2.3 Spektroskopische Untersuchungen	51
2.2.4 Magnetische Untersuchungen und Mößbauer-Spektroskopie	60
2.2.5 Elektrochemische Untersuchungen	74
2.3 Synthese und Charakterisierung von ein- und zweikernigen Komplexen mit dem makrozyklischen Liganden N,N'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan ( $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ ) mit potentiell verbrückenden Liganden	82
2.3.1 Synthese	82
2.3.2 Strukturelle Eigenschaften	85
2.3.3 Spektroskopische Untersuchungen	101
2.3.4 Magnetische Untersuchungen und Mößbauer-Spektroskopie	109
2.3.5 Elektrochemische Untersuchungen	117

2.4 Synthese und Charakterisierung der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$ und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$	123
2.4.1 Synthese	123
2.4.2 Strukturelle Eigenschaften	124
2.4.3 Spektroskopische Untersuchungen	129
2.4.4 Magnetische Untersuchungen	134
2.4.5 Elektrochemische Untersuchungen	135
<b>3 Zusammenfassung und Ausblick</b>	140
<b>4 Experimenteller Teil</b>	148
4.1 Analysenmethoden und -geräte	148
4.2 Ausgangsverbindungen	149
4.3 Versuchsbeschreibungen	150
4.3.1 Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion	151
4.3.2 Synthese von Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppz)	152
4.3.3 Synthese von 2,2'-Bipyrimidin (bpym)	153
4.3.4 Synthese von 2,2'-Bibenzimidazol ( $\text{BiBzImH}_2$ )	154
4.3.5 Synthese von 2-Hydroxymethylbenzimidazol ( $\text{BzImHCH}_2\text{OH}$ )	155
4.3.6 Synthese von Benzimidazol-2-carbonsäure ( $\text{BzImHCOOH}$ )	156
4.3.7 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$ ( <b>1</b> )	157
4.3.8 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$ ( <b>2</b> )	158
4.3.9 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$ ( <b>3</b> )	159
4.3.10 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ( <b>4</b> )	160
4.3.11 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ( <b>5a</b> ) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{B}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ( <b>5b</b> )	161
4.3.12 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$ ( <b>6</b> )	163
4.3.13 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ( <b>7</b> )	164
4.3.14 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>8</b> )	165
4.3.15 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})] \cdot 4 \text{ MeOH}$ ( <b>9</b> )	166
4.3.16 Synthese von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$ ( <b>10</b> )	167
4.3.17 Synthese von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ( <b>11</b> )	168
4.3.18 Synthese von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>12</b> )	169
4.3.19 Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$ ( <b>13</b> )	170
4.3.20 Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$ ( <b>14</b> )	172

<b>5 Literaturverzeichnis</b>	174
<b>6 Eidesstattliche Erklärung</b>	179
<b>7 Dank</b>	180
<b>8 Anhang</b>	181
8.1 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion	181
8.2 Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppz)	181
8.3 2,2'-Bipyrimidin (bpym)	182
8.4 2,2'-Bibenzimidazol (BiBzImH <sub>2</sub> )	182
8.5 2-Hydroxymethylbenzimidazol (BzImHCH <sub>2</sub> OH)	183
8.6 Benzimidazol-2-carbonsäure (BzImHCOOH)	183
8.7 [Fe(L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ].MeOH ( <b>1</b> )	184
8.8 [Fe(L-N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ].0,5 DMF ( <b>2</b> )	197
8.9 [Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(CN) <sub>2</sub> ].MeCN ( <b>3</b> )	206
8.10 [Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(bipy)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .MeCN.Et <sub>2</sub> O ( <b>4</b> )	219
8.11 [Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(phen)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .Et <sub>2</sub> O ( <b>5a</b> )	236
8.12 [Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(phen)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .MeCN ( <b>5b</b> )	249
8.13 [Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(dppz)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>6</b> )	266
8.14 [Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(bpym)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .MeCN ( <b>7</b> )	273
8.15 [Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(bpym)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>8</b> )	286
8.16 [Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(BiBzIm)].4 MeOH ( <b>9</b> )	293
8.17 [{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (BiBzIm)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .2 EtCN ( <b>10</b> )	300
8.18 [{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (BzImCOO)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .0.5 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO ( <b>11</b> )	315
8.19 [{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (pndc)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O ( <b>12</b> )	332
8.20 [Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(dbc)](BPh <sub>4</sub> ) ( <b>13</b> )	347
8.21 [Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(dbsq)](B(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>4</sub> ) ( <b>14</b> )	354
<b>9 Lebenslauf</b>	373



## 1 Einleitung

Magnete und magnetische Materialien sind zu einem untrennbaren Bestandteil unseres modernen Lebens geworden und begegnen uns auch im Alltag wieder. Zu den vielfältigen Anwendungsgebieten zählen unter anderem der Einsatz in akustischen Bauteilen (Lautsprecher, Mikrophone), die medizinische Diagnostik (Kernspintomographie), die instrumentelle Analytik (NMR-, ESR-Spektroskopie, Massenspektrometrie) sowie die Datenverarbeitungs- und Telekommunikationstechnik (Speicher, Schalter, Sensoren). <sup>[1]</sup>

Im Zuge der fortschreitenden Entwicklung in der Mikroelektronik spielt die Verkleinerung der eingesetzten magnetischen Bausteine eine immer größere Rolle. Es ist zu erwarten, dass diese Bausteine letztlich molekulare Dimensionen erreichen werden. <sup>[2]</sup> In diesem Zusammenhang stellt die Entwicklung neuer magnetischer Materialien auf molekularer Basis ein interessantes Forschungsgebiet dar. Von besonderem Interesse ist dabei die Kombination der magnetischen Eigenschaften mit weiteren für die technologische Anwendung interessanten Materialeigenschaften. So könnten Materialien, deren optische und magnetische Eigenschaften gekoppelt sind, in Speicherelementen, Schaltern und Sensoren verwendet werden. <sup>[1, 3-5]</sup> Voraussetzung für eine solche Anwendung ist die Eigenschaft eines Moleküls, in Abhängigkeit von externen Parametern wie Temperatur, Druck oder Lichteinstrahlung in zwei verschiedenen elektronischen Zuständen existieren zu können. Zu solchen Molekülen zählen unter anderem Übergangsmetallkomplexe, die einen Spinübergang oder eine Valenztautomerie aufweisen. Ist diese Eigenschaft mit dem Auftreten einer Hysterese verbunden, so kann das System bei einem gegebenen externen Parameter je nach der „Historie“ der Probe bei gleichen externen Bedingungen entweder im einen oder im anderen elektronischen Zustand vorliegen (Bistabilität). Für eine solche Substanz ist aufgrund ihres „Gedächtnisses“ prinzipiell eine Anwendung in der Informationsspeicherung möglich. <sup>[3, 5-8]</sup>

### 1.1 Thermisch induzierte Spinübergänge

In der Komplexchemie der 3d-Elemente mit den Elektronenkonfigurationen  $d^4$  bis  $d^7$  stellt der Spinübergang, das heißt die Änderung des Spinzustandes in einem Übergangsmetallkomplex, eines der faszinierendsten Phänomene dar. Im Falle einer oktaedrischen Molekülsymmetrie ist für diese Elemente ein high-spin oder ein low-spin Grundzustand möglich. Dies hängt in erster Näherung vom Energieunterschied  $\Delta$  zwischen den  $t_{2g}$ - und den  $e_g$ -Orbitalen im Vergleich zur Spinpaarungsenergie  $P$  ab. Ist der Energieunterschied signifikant größer als die

Spinpaarungsenergie ( $\Delta \gg P$ ), so werden zuerst die energetisch tiefer liegenden  $t_{2g}$ -Orbitale vollständig besetzt und der Komplex liegt im low-spin Zustand vor. Im umgekehrten Fall ( $\Delta \ll P$ ) werden sowohl die  $t_{2g}$ - als auch die  $e_g$ -Orbitale zunächst einfach besetzt, bevor es zur Spinpaarung in den  $t_{2g}$ -Orbitalen kommt. Es handelt sich dann um einen high-spin Komplex. Wenn die beiden Energien  $\Delta$  und  $P$  in derselben Größenordnung liegen, kann ein thermisch induzierter low-spin  $\rightarrow$  high-spin Übergang stattfinden, der mit interessanten Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Verbindung einhergeht. In Abbildung 1.1 ist beispielhaft eine schematische Übersicht über die möglichen Elektronenkonfigurationen eines  $d^6$ -Ions im Grundzustand dargestellt.

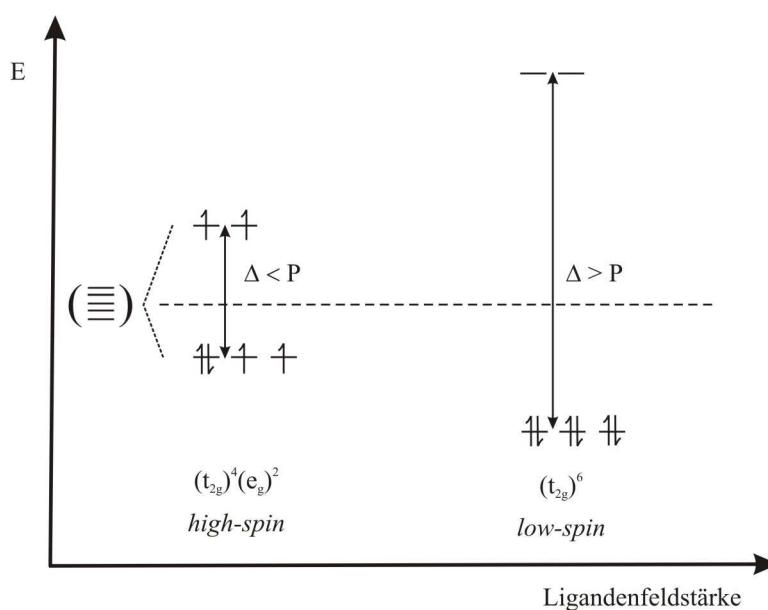


Abbildung 1.1: Mögliche Elektronenkonfigurationen eines  $d^6$ -Ions im Grundzustand <sup>[5]</sup>

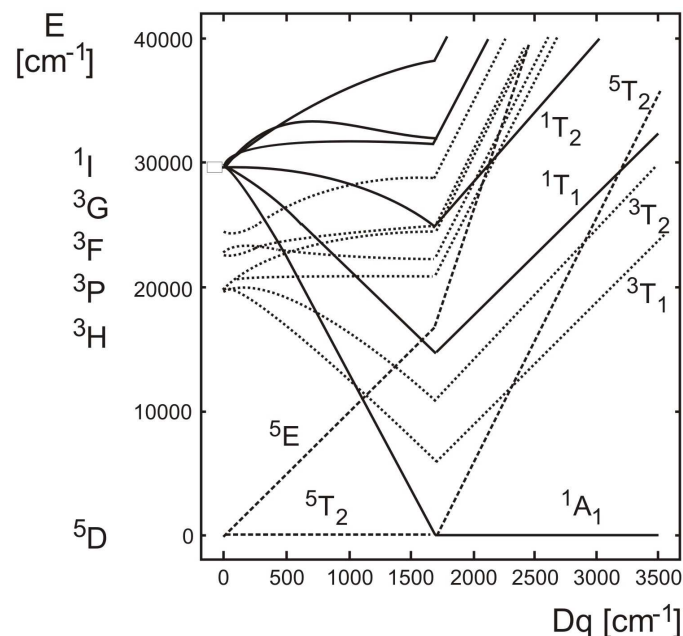
Das Phänomen des Spinübergangs wurde bereits 1931 von *Cambi et al.* bei Untersuchungen an Eisen(III)-tris(dithiocarbamaten) entdeckt <sup>[9]</sup>. Der erste Eisen(II)-Komplex mit temperatur-induziertem Spinübergang,  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  ( $\text{phen} = 1,10\text{-Phenanthrolin}$ ), wurde allerdings erst 1964 von *Baker* und *Bobonich* synthetisiert und untersucht <sup>[10]</sup>. Die danach einsetzende intensive Erforschung dieses Phänomens zeigte, dass solche Übergänge besonders häufig bei Komplexverbindungen mit Eisen(II)- und Eisen(III)- Ionen beobachtet werden <sup>[11]</sup>. Deutlich seltener finden Spinübergänge in Kobalt(II)-Komplexen statt <sup>[12]</sup>.

Zur Untersuchung von Spinübergängen werden verschiedene analytische Methoden herangezogen. So werden mehrere Verfahren zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität einer Substanz eingesetzt (Faraday-Waage, SQUID-Magnetometer, NMR-Evans-Methode). Diese geben Aufschluss über die temperaturabhängigen Anteile an high-spin Molekülen ( $\gamma_{\text{HS}}$ ) in der untersuchten Probe. Daneben liefert die Mößbauer-Spektroskopie Informationen über den Oxidations- und Spinzustand der Eisenionen. Auch die Röntgenstrukturanalyse bei verschiedenen Temperaturen und die Schwingungsspektroskopie liefern interessante Informationen über Spincrossover-Verbindungen. Bedingt durch die mit einem Spinübergang verbundene Umverteilung von Elektronen, ändert sich die Metall-Ligand-Bindungsstärke und damit die jeweilige Bindungslänge. Dies kann kristallstrukturanalytisch wie auch IR-spektroskopisch verfolgt werden.<sup>[11]</sup> Die am häufigsten untersuchten Spincrossover-Verbindungen sind Eisen(II)-Komplexe, die gewöhnlich eine  $\text{FeN}_6$ -Koordination aufweisen. Temperaturabhängige Röntgenstrukturanalysen haben dabei gezeigt, dass der Übergang high-spin  $\rightarrow$  low-spin mit einer Abnahme der Eisen(II)-Stickstoff-Bindungslängen um 0.16 Å bis 0.24 Å einhergeht<sup>[11, 13-16]</sup>. Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen physikalischen Untersuchungsmethoden

**Tabelle 1.1: Experimentelle Methoden zur Beobachtung von Eisen(II)-Spincrossover-Komplexen und die Auswirkungen des Spinübergangs auf die gemessenen Eigenschaften<sup>[17]</sup>**

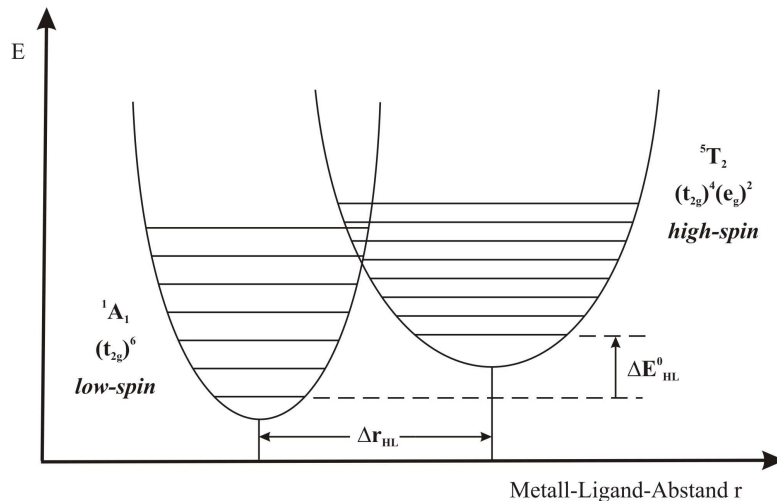
Experimentelle Methode	Beobachtete Eigenschaft	LS	HS
Magnetische Messungen	Magnetische Suszeptibilität, Effektives magnetisches Moment	klein	groß
Kalorimetrie	Wärmekapazität	klein	groß
Mößbauer-Spektroskopie	Quadrupolaufspaltung	klein	groß
Röntgendiffraktometrie	Metall-Ligand-Abstand	klein	groß
Magnetische Kernresonanz (NMR)	Paramagnetische Verschiebung, Effektives magnetisches Moment	klein	groß
Volumetrische Messungen	Partielles Molvolumen	klein	groß
Schwingungsspektroskopie	Metall-Ligand- Schwingungswellenzahl	groß	klein
Elektronenspinresonanz (ESR)	Absorption, g-Faktor	nein	ja
UV-Vis-Spektroskopie	d-d Anregungsenergie	groß	klein
EXAFS-Spektroskopie	Metall-Ligand-Abstand	klein	groß

Ob eine Verbindung einen Spinübergang zeigt oder nicht, hängt entscheidend von der Ligandenfeldstärke ab (siehe auch Abbildung 1.1). Dies sei am Beispiel von Eisen(II)-Komplexen (Elektronenkonfigurationen  $d^6$ ) diskutiert. Abbildung 1.2 zeigt das Tanabe-Sugano-Diagramm für einen oktaedrischen  $d^6$ -Komplex. Der Parameter  $10 Dq$  ist dabei ein Maß für die Ligandenfeldstärke. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass Komplexe mit Liganden, die nur ein schwaches Ligandenfeld auf die sechs d-Elektronen des Eisen(II)-Zentralions ausüben, einen high-spin- $^5T_{2g}$ -Grundzustand haben. Als Beispiel sei der paramagnetische  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex genannt. Mit zunehmender Ligandenfeldstärke ändern sich jedoch die energetischen Verhältnisse und ab einem bestimmten Wert für  $10 Dq$ ,  $\Delta_{\text{crit}}$ , wird der low-spin- $^1A_1$ -Zustand der Grundzustand der Verbindung sein, wie zum Beispiel im diamagnetischen  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Komplex. <sup>[11]</sup>



**Abbildung 1.2:** Tanabe-Sugano-Diagramm <sup>[18]</sup> für einen oktaedrischen  $d^6$ -Komplex, berechnet mit den Racah-Parametern des freien Eisen(II)-Ions <sup>[19]</sup> nach Tanabe und Sugano <sup>[11]</sup>

Da die Ligandenfeldstärke nicht nur durch die Eigenschaften der Liganden bestimmt wird, sondern auch eine Funktion des Metall-Ligand-Abstandes  $r$  ist, müssen die elektronischen Energien der jeweiligen Zustände in Abhängigkeit des Abstandes  $r$  betrachtet werden. In Abbildung 1.3 ist diese Abhängigkeit graphisch dargestellt.



**Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Potentialtöpfe des  $^1A_1$ - und des  $^5T_2$ -Zustands für einen Eisen(II)-Spincrossover-Komplex <sup>[11]</sup>**

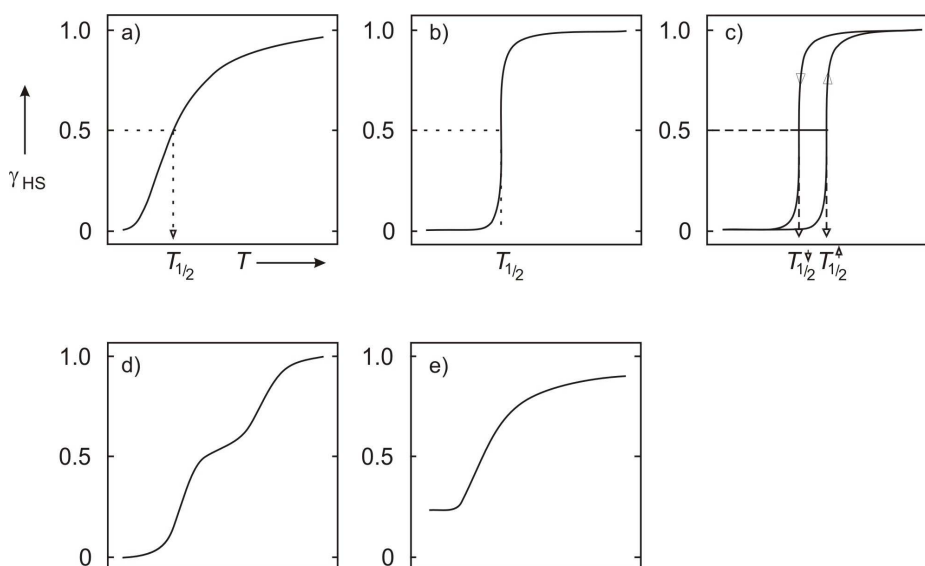
Unabhängig vom Liganden ist der  $^5T_2$ -Potentialtopf im Vergleich zum Potentialtopf des  $^1A_1$ -Zustands immer zu einem größeren Metall-Ligand-Abstand verschoben. Ursache hierfür ist die  $(t_{2g}^4 e_g^2)$ -Konfiguration des  $^5T_2$ -Zustands, bei dem zwei der sechs d-Elektronen die  $\sigma$ -antibindenden  $e_g$ -Orbitale besetzen. Im  $^1A_1$ -Zustand hingegen befinden sich alle sechs d-Elektronen in den  $\sigma$ -nichtbindenden  $t_{2g}$ -Orbitalen ( $(t_{2g}^6)$ -Konfiguration), die nur einen geringen Einfluss auf die Bindungslänge haben. Die vertikale Verschiebung der beiden Potentialtöpfe zueinander ist stark von den spezifischen Eigenschaften der Liganden abhängig. Ist der  $^5T_2$ -Potentialtopf gegenüber dem  $^1A_1$ -Potentialtopf zu geringeren Energien verschoben, so wird die Verbindung im high-spin Zustand vorliegen. Liegt hingegen der  $^5T_2$ -Potentialtopf energetisch höher als der  $^1A_1$ -Potentialtopf und ist die Differenz der Nullpunktenergien beider Zustände in der Größenordnung thermischer Energien ( $\Delta E_{HL}^0 \approx k_B T \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ ), so ist ein Spinübergang möglich. Bei größeren Energieunterschieden wird die Verbindung im low-spin Zustand verbleiben.

Der Bereich, für den Spincrossover-Komplexe zu erwarten sind, ist jedoch sehr klein. Schema 1 gibt die jeweiligen Bereiche für die Ligandenfeldstärken an.

$10 Dq^{HS} < 11000 \text{ cm}^{-1}$	high-spin-Komplex
$10 Dq^{HS} \approx 11500 \text{ cm}^{-1} \text{ bis } 12500 \text{ cm}^{-1}$	Spincrossover-Komplex
$10 Dq^{LS} \approx 19000 \text{ cm}^{-1} \text{ bis } 21000 \text{ cm}^{-1}$	Spincrossover-Komplex
$10 Dq^{LS} > 21500 \text{ cm}^{-1}$	low-spin-Komplex

**Schema 1: Bereiche der Ligandenfeldstärke für high-spin-, low-spin- und Spincrossover-Komplexe <sup>[11]</sup>**

Während der thermische Spinübergang in Lösung immer graduell verläuft, kann der Verlauf im Festkörper aufgrund weitreichender kooperativer Wechselwirkungen ganz unterschiedlich aussehen <sup>[11]</sup>. In Abbildung 1.4 sind verschiedene Typen des Spincrossover-Phänomens schematisch dargestellt.



**Abbildung 1.4:** Schematische Darstellung verschiedener Spinübergangstypen,  $\gamma_{\text{HS}}$  bezeichnet den Anteil der high-spin Moleküle <sup>[11]</sup>

Spinübergänge, die über einen weiten Temperaturbereich verlaufen (Abbildung 1.4 a), werden graduell genannt. Übergänge, die innerhalb weniger Kelvin ( $\leq 10$  K) stattfinden (Abbildung 1.4 b), werden als abrupt oder steil verlaufend bezeichnet. Daneben gibt es Spinübergänge mit Hysterese (Abbildung 1.4 c), Übergänge, die in zwei Schritten verlaufen (Abbildung 1.4 d), und solche, die in ein Plateau münden, das heißt, bei denen ein Restanteil von high-spin Molekülen verbleibt (Abbildung 1.4 e). <sup>[11]</sup>

Der Verlauf eines Spinübergangs, ob abrupt oder graduell, wird durch das Ausmaß der kooperativen Effekte zwischen den Molekülen bestimmt. Wechselt ein Molekül vom low-spin in den high-spin Zustand, so sind damit gravierende strukturelle Änderungen verbunden. Die Metall-Ligand-Abstände nehmen drastisch zu, bei Eisen(II)-Komplexen um durchschnittlich  $0.2 \text{ \AA}$ . Dieser Punktdefekt übt Druck auf die unmittelbare Umgebung, das heißt auf die Nachbarmoleküle, und somit auf das restliche Kristallgitter aus („image pressure“). Sind diese kooperativen Wechselwirkungen im Festkörper nur schwach ausgeprägt, so handelt es sich um einen graduellen Spincrossover. Je stärker die Kommunikation zwischen den Molekülen wird, desto abrupter wird der Spinübergang verlaufen. In manchen Fällen kann dann

zusätzlich eine Hysterese beobachtet werden, die oft mit einem Phasenwechsel (z.B. Änderung der Raumgruppe) verbunden ist.<sup>[5, 11]</sup>

Der Spinzustand und damit der Spincrossover in einem Festkörper werden insbesondere durch Packungseffekte bestimmt. So gibt es mehrere Faktoren, die einen Spinübergang beeinflussen. Zum Beispiel können nichtkoordinierte Gegenionen sowie nichtkoordinierende, im Kristallgitter eingebaute Solvensmoleküle aufgrund kooperativer Wechselwirkungen das Spinübergangsverhalten drastisch beeinflussen. Auch die Ausübung von Druck auf einen Kristall hat Auswirkungen auf die Eigenschaften eines Spinübergangs. So wird bei Druckerhöhung wegen der Verkleinerung des Kristallvolumens aufgrund kleinerer Metall-Ligand-Abstände der low-spin Zustand begünstigt. Selbst das Mahlen einer kristallinen Festkörperprobe kann deren magnetisches Verhalten beeinflussen, da durch das Zerkleinern Defekte im Kristallgitter verursacht und somit kooperative Wechselwirkungen verändert werden.<sup>[11]</sup>

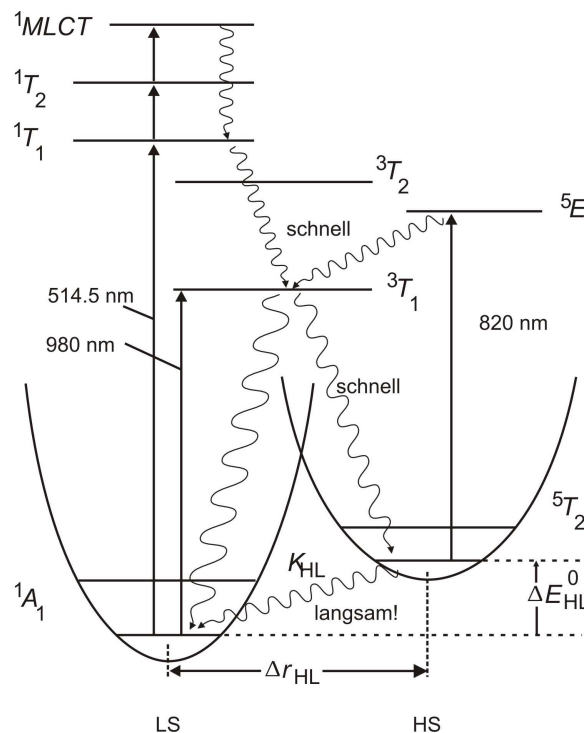
### Beispielkomplexe

Die am intensivsten untersuchten Spincrossover-Verbindungen sind Eisen(II)-Komplexe, die eine  $\text{FeN}_6$ -Koordination aufweisen. Als Stickstoff-Donor-Liganden kommen dabei Pyridin, Diimine wie 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin, Thiocyanat, 2-Picolylamin oder verschiedene Heterozyklen (Thiazol, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol etc.) in Frage<sup>[18]</sup>. Als Beispiele sind der im vorangegangenen Abschnitt bereits erwähnte Komplex  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (phen = 1,10-Phenanthrolin)<sup>[10]</sup> und der Komplex  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (ptz = 1-Propyl-Tetrazol)<sup>[20, 21]</sup> zu nennen, der darüber hinaus auch interessante photochemische Eigenschaften besitzt (siehe Kapitel 1.2). Die selteneren Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen, die keine  $\text{FeN}_6$ -Koordination besitzen, sind mit einer  $\text{FeN}_4\text{O}_2$ -<sup>[22]</sup>,  $\text{FeN}_3\text{O}_2$ -<sup>[23]</sup>,  $\text{FeP}_2\text{N}_2\text{X}$ -<sup>[24]</sup>,  $\text{FeP}_4\text{X}$ -<sup>[25]</sup> und  $\text{FeP}_4\text{X}_2$ -<sup>[26-29]</sup> Koordination ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) verwirklicht worden. In der Arbeitsgruppe Krüger wurden darüber hinaus mit den beiden Komplexen  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{gly})](\text{ClO}_4) \cdot \text{MeCN}$  und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$  die ersten eisen(II)-haltigen Spincrossover-Verbindungen mit einer  $\text{FeN}_5\text{O}$ -Koordinationsumgebung synthetisiert und charakterisiert<sup>[30]</sup>.

## 1.2 Lichtinduzierte Spinübergänge

Der thermische Spinübergang im Komplex  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  wurde zuerst von Franke *et al.*<sup>[21]</sup> und Müller *et al.*<sup>[20]</sup> untersucht. Im low-spin Zustand bei 20 K ist der Komplex dunkelrot, im high-spin Zustand bei 293 K dagegen farblos. Wird ein  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ -Kristall bei 20 K mit

Licht der Wellenlänge 514.5 nm bestrahlt, so erfolgt ein Spinübergang über einen Triplettzustand in einen metastabilen high-spin Zustand von nahezu unbegrenzter Lebensdauer. Dieses Phänomen wird Light-Induced Excited Spin State Trapping (LIESST) genannt. Erst bei Temperaturen oberhalb von 50 K erfolgt eine thermische Relaxation zurück in den low-spin Zustand. Durch Bestrahlung des high-Spin-Komplexes mit rotem Licht (820 nm) ist dieser Prozess umkehrbar (reverse-LIESST). Der von *Decurtins et al.* <sup>[31]</sup> postulierte Mechanismus ist in Abbildung 1.5 dargestellt.



**Abbildung 1.5: Schematische Darstellung des Mechanismus von LIESST und reverse-LIESST;**  
**Spinerlaubte d-d-Übergänge sind mit geraden Pfeilen eingezeichnet, strahlungslose**  
**Relaxationsprozesse mit gewellten Linien <sup>[11]</sup>**

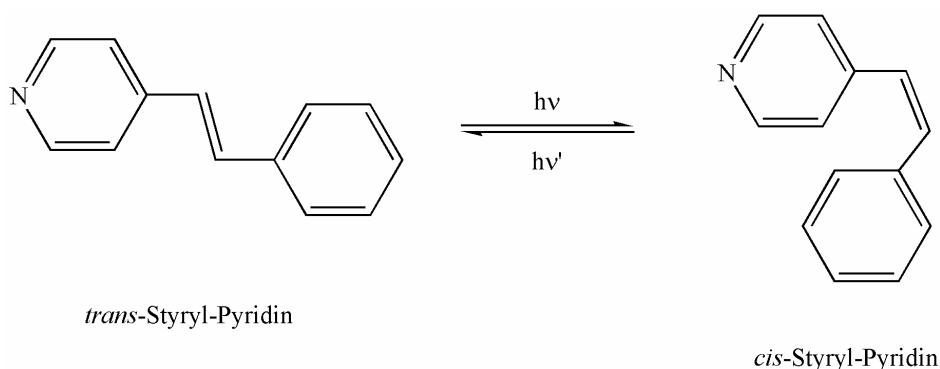
Durch Bestrahlung der Verbindung im low-spin Zustand mit grünem Licht (514.5 nm) wird das System in den spin-erlaubten  $^1T_1$ -Zustand angeregt. Danach erfolgt eine Relaxation durch zwei aufeinander folgende, schnelle Intersystem-Crossing Schritte in den metastabilen high-spin Zustand  $^5T_2$ . Der  $^3T_1$ -Zustand stellt dabei den Zwischenzustand dar. Umgekehrt erfolgt durch Einstrahlung von rotem Licht (820 nm) in den nun vorliegenden high-spin Komplex eine Anregung in den  $^5E$ -Zustand. Von dort relaxiert das System wiederum über zwei aufeinander folgende Intersystem-Crossing Schritte über den Zwischenzustand  $^3T_1$  in den  $^1A_1$ -Grundzustand. Da die direkte  $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$  Relaxation bei tiefen Temperaturen nur sehr langsam abläuft, werden die schnelleren Intersystem-Crossing Relaxationen bevorzugt. Der meta-stabile lichtinduzierte high-spin Zustand ist damit sehr langlebig. Wie aus Abbildung 1.5



ersichtlich ist, kann der lichtinduzierte low-spin→high-spin Übergang auch über den direkten Weg  $^1A_1 \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^5T_2$  durch Einstrahlung von rotem Licht der Wellenlänge 980 nm erfolgen. LIESST und reverse-LIESST sind nur möglich, wenn der Triplett-Zwischenzustand  $^3T_1$  energetisch tiefer liegt als der  $^1T_1$ -bzw. der  $^5E$ -Zustand. [18, 11]

1994 stellten Zarembowitch *et al.* eine weitere Variante des lichtinduzierten Spinwechsels vor, die sogenannte Ligand-Driven Light-Induced Spin Conversion (LD-LISC) [31]. Das Prinzip dieses Prozesses basiert auf der *cis-trans* Photo-Isomerisierung einer C=C-Einheit oder einer anderen isomerisierbaren Gruppe an einem koordinierten Liganden, die eine Variation des Ligandenfelds zur Folge hat. Somit kann im Idealfall die Photo-Isomerisierung des Liganden direkt zu einem Spinwechsel führen.

Das LD-LISC-Phänomen wurde zum ersten Mal für  $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$  (stpy = 4-Styryl-Pyridin) demonstriert (siehe Abbildung 1.6). Die Verbindung mit dem Liganden in *trans*-Konfiguration zeigt einen Spincrossover bei 108 K, während das *cis*-Derivat auch bei tiefen Temperaturen im high-spin Zustand verbleibt. [18, 32]



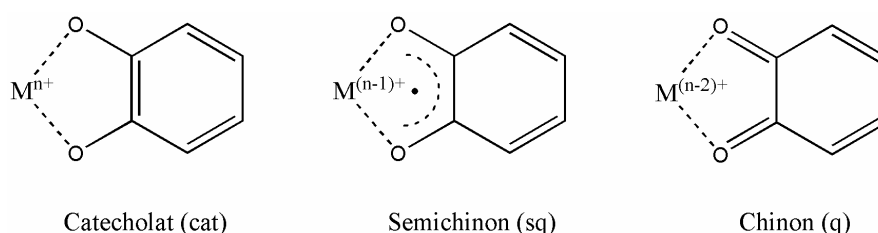
**Abbildung 1.6:** *cis-trans* Photo-Isomerisierung von 4-Styryl-Pyridin

Zu weiteren Phänomenen, die durch die Einwirkung von Licht auf Spincrossover-Systeme hervorgerufen werden, gehören Light-Induced Thermal-Hysteresis (LITH), wobei nach LIESST eine Hysterese im Spinübergang generiert wird, und Light-Induced Perturbation of a Thermal Hysteresis (LIPTH), bei dem die mit einem thermischen Spincrossover verbundene Hysterese zu höheren oder niedrigeren Temperaturen verschoben wird. [18]

### 1.3 Valenztautomerie

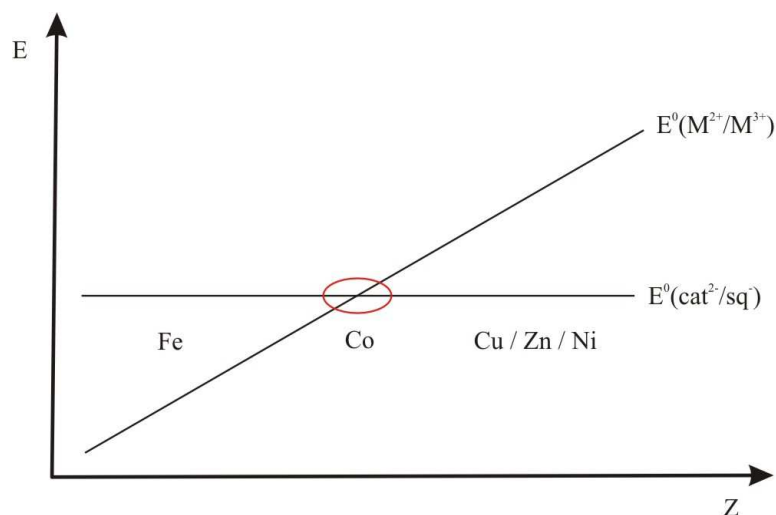
Eine Valenztautomerie ist durch die Kombination eines intramolekularen Metall-Ligand-Elektronentransfers mit einem Spinwechsel charakterisiert. Dabei ist stets ein redoxaktiver Ligand involviert. <sup>[6]</sup>

Als geeignete redoxaktive Liganden haben sich *o*-Dioxolenderivate erwiesen, die in drei verschiedenen Oxidationsstufen an ein Metallion binden können (siehe Abbildung 1.7). Die am häufigsten eingesetzten *o*-Dioxolenliganden sind 3,5- bzw. 3,6-Di-*tert*-butylsubstituierte Catechol-, Semichinon- bzw. Benzochinonliganden. <sup>[6]</sup>



**Abbildung 1.7: Valenztautomerie und Bindungsweisen von *o*-Dioxolenliganden**

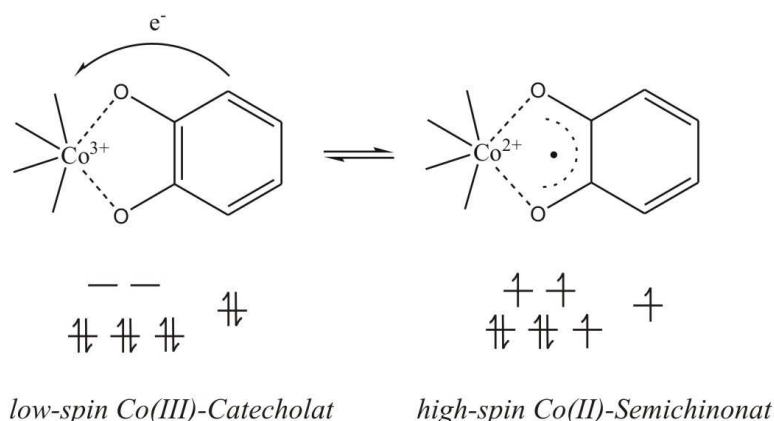
Als besonders geeignetes Metallion für die Valenztautomerie hat sich das Kobaltion herausgestellt, da das Redoxpotential des oktaedrisch koordinierten  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Ionenpaares bei einer geeigneten Ligandenfeldstärke im selben Bereich liegt wie das des koordinierten  $\text{cat}^{2-}/\text{sq}^-$ -Redoxpaares (siehe Abbildung 1.8).



**Abbildung 1.8: Redoxpotentiale der  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ -Ionenpaare der 3d-Übergangsmetalle im Vergleich zum  $\text{cat}^{2-}/\text{sq}^-$ -Redoxpaar**

Die meisten bekannten Valenztautomerie-Komplexe beinhalten ein Kobaltion, zwei Dioxolenliganden und einen Diaminliganden. <sup>[6]</sup> So wurden zahlreiche Komplexe mit der allgemeinen Struktur  $[\text{Co}(\text{N-N})(\text{diox})_2]$  (N-N = Diamin-, Diazin- oder Diimin-Ligand, diox = *o*-Dioxolen) beschrieben <sup>[7, 33-37]</sup>. Daneben existieren auch kationische Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{L})(\text{diox})]\text{Y}$  (L = makrozyklischer Ligand mit Stickstoffdonoratomen, diox = *o*-Dioxolen, Y = Gegenionen wie  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$  oder  $\text{I}^-$ ) <sup>[38]</sup>.

Das temperaturabhängige Valenztautomerie-Gleichgewicht besteht zwischen den beiden tautomeren Formen „Co(III)-Catechol“ und „Co(II)-Semichinon“. Die Orbitale des *o*-Dioxolenliganden liegen energetisch nahe bei den Orbitalen des Metallions und können Elektronen an dieses abgeben oder welche vom Metallion aufnehmen. Dabei ändert sich der Spinzustand des Kobaltions. In der Co(III)-Catechol-Form liegt das Kobaltion im low-spin Zustand vor. Der Komplex ist diamagnetisch, wenn sonst kein Spinträger vorhanden ist. Hingegen handelt es sich bei der Co(II)-Semichinon-Spezies um einen paramagnetischen high-spin Komplex. Das Valenztautomerie-Gleichgewicht ist in Abbildung 1.9 schematisch dargestellt. <sup>[6]</sup>



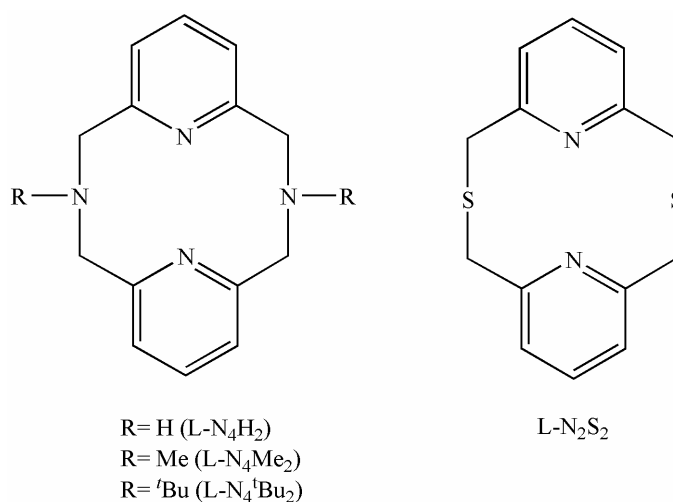
**Abbildung 1.9: Valenztautomerie und Elektronenkonfiguration des Kobaltions**

Die Änderungen der physikalischen Eigenschaften bei der Valenztautomerie sind mit denen beim Spincrossover vergleichbar. Gewöhnlich sind die beiden Tautomere von unterschiedlicher Farbe. Wie auch beim Spincrossover ergeben sich bei der Valenztautomerie aufgrund der unterschiedlichen Spinzustände, das heißt der unterschiedlichen Besetzung der antibindenden  $e_g$ -Orbitale, signifikante Änderungen der Metall-Ligand-Abstände. Auch die magnetischen Eigenschaften unterscheiden sich für die beiden tautomeren Formen deutlich voneinander (Co(III)-Catechol diamagnetisch, Co(II)-Semichinon paramagnetisch). Meistens sind das high-spin Kobalt(II)-Ion und der Semichinonatligand antiferromagnetisch gekoppelt. <sup>[6, 39]</sup>

In Analogie zum Spinübergang ist auch das Valenztautomerie-Gleichgewicht temperatur- und druckabhängig. Im Kristallgitter eingebaute nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen können ebenfalls großen Einfluss auf die Übergangstemperatur und den Verlauf des Gleichgewichts haben (graduell oder abrupt, mit oder ohne Hysterese). Somit ergeben sich auch hier neben der Variation der Liganden verschiedene synthetische Möglichkeiten zur Feinregulierung des Übergangsverhaltens, z. B. durch den Einsatz verschiedener Gegenionen oder den Einbau von Lösungsmittelmolekülen in das Kristallgitter. <sup>[38]</sup>

#### 1.4 Zielsetzung und Vorstellung der Liganden

Ein Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es, neue eisen(II)-haltige Spincrossover-Komplexe herzustellen und deren magnetische Eigenschaften zu untersuchen. Als primäre Liganden dienten dabei die Makrozyklen 2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophan ( $L-N_4H_2$ ), die beiden substituierten Derivate  $N,N'$ -Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan ( $L-N_4Me_2$ ) und  $N,N'$ -Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan ( $L-N_4^tBu_2$ ) sowie das schwefelhaltige makrozyklische Analogon 2,11-Dithia[3.3](2,6)pyridinophan ( $L-N_2S_2$ ) (siehe Abbildung 1.10).



**Abbildung 1.10:** Schematische Darstellung der verwendeten makrozyklischen Liganden

Diese Liganden koordinieren derart an ein Zentralatom, dass verzerrt oktaedrische Komplexe entstehen, wobei der Makrozyklus nur zwei *cis*-ständige Koordinationsstellen für weitere Liganden freilässt (siehe Abbildung 1.11). Durch geeignete Wahl dieser Zweitliganden sollte versucht werden, die Ligandenfeldstärke dahingehend zu beeinflussen, dass ein Spinübergang möglich ist. Dabei war bekannt, dass der Ligand  $L-N_4^tBu_2$  die schwächste Ligandenfeldaufspaltung bewirkt.

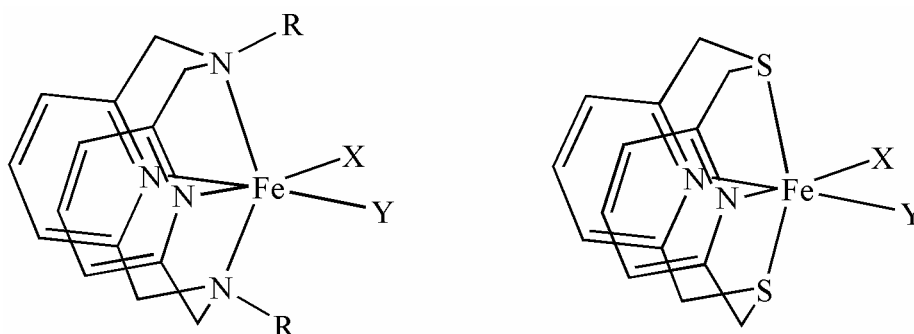
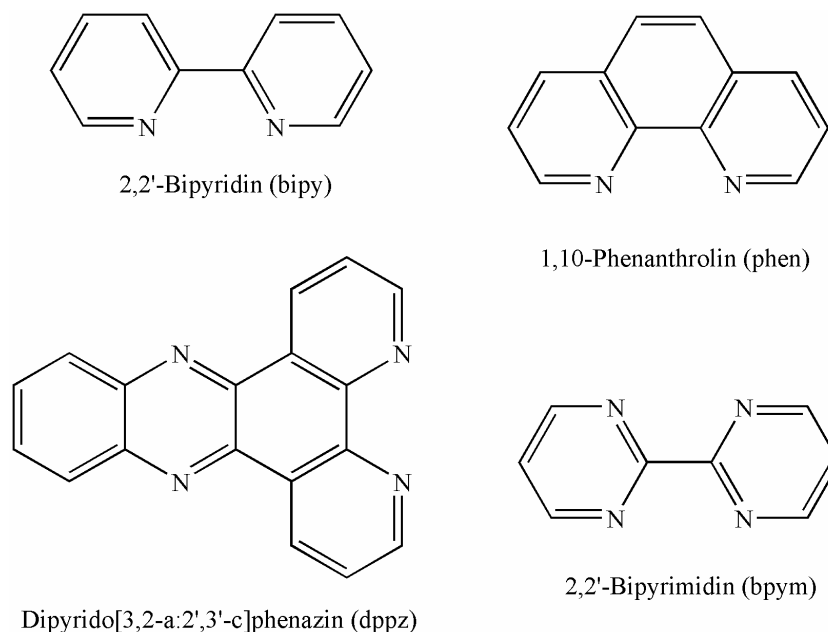


Abbildung 1.11: Koordinationsweise der verwendeten makrozyklischen Liganden

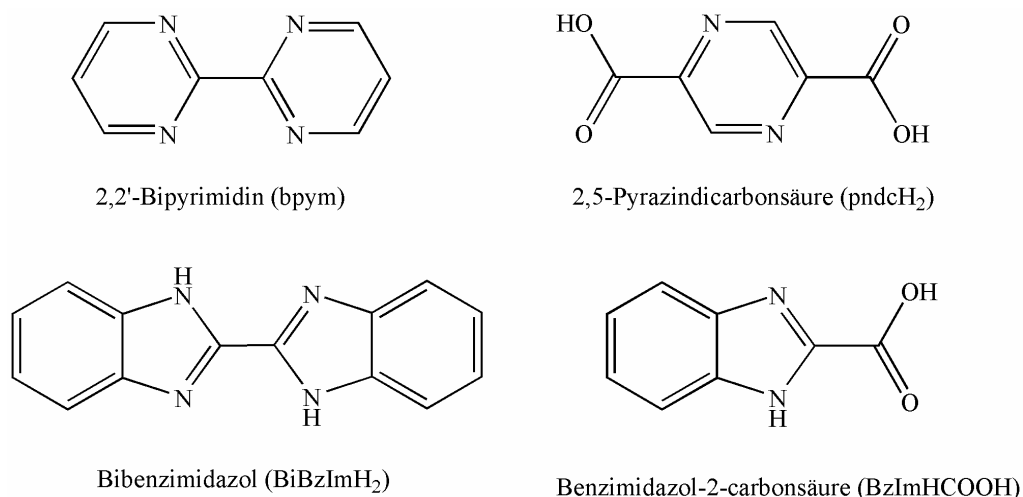
Bereits 2003 konnten die Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  in der Arbeitsgruppe *Krüger* synthetisiert werden. Bei  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  handelt es sich um einen Spincrossover-Komplex, der eine schmale Hysterese von 6 K aufweist, während der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  auch bei tiefen Temperaturen im high-spin Zustand vorliegt [29]. Unter Einsatz der beiden makrozyklischen Liganden  $\text{L-N}_4\text{H}_2$  und  $\text{L-N}_2\text{S}_2$ , die unterschiedliche Ligandenfeldstärken als  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  aufweisen sollten, sollten ebenfalls die dazu analogen Bisthiocyanato-Eisen(II)-Komplexe synthetisiert werden. Dadurch sollte eine Abschätzung der Ligandenfeldstärke der Makrozyklen untereinander ermöglicht werden. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob auch für die Zielkomplexe ein Spinübergang - gegebenenfalls mit Hysterese - beobachtet werden kann.

Da bisher mit dem makrozyklischen Liganden  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  ausschließlich high-spin Komplexe dargestellt werden konnten, sollte durch den Einsatz von Cyanid-Anionen als Coliganden mit besonders großer Ligandenfeldstärke geklärt werden, ob mit diesem Liganden überhaupt low-spin Eisen(II)-Komplexe realisiert werden können. Durch den Einsatz anderer Coliganden mit entsprechend geringeren Ligandenfeldstärken sollte dann versucht werden, die Ligandenfeldaufspaltung so zu modulieren, dass sie in dem Bereich für thermische Spinübergänge liegen. Durch die Verwendung eines Liganden mit ausgedehntem aromatischen Ringsystem (Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin; dppz) sollte überprüft werden, ob  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen (sogenanntes „ $\pi$ -stacking“) zwischen den potentiellen Spincrossover-Komplexen beobachtet werden können. Daneben sollte der Einsatz eines solchen Liganden die Möglichkeit eröffnen, im Falle eines beobachteten Spinübergangs eine zweite potentielle Koordinationsstelle bei diesem Coliganden einzuführen und so gegebenenfalls zweikernige Komplexe mit dem Makrozyklus  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  zu synthetisieren. Abbildung 1.12 zeigt eine Zusammenfassung der verwendeten aromatischen Coliganden.



**Abbildung 1.12: Coliganden für Komplexe mit dem makrozyklischen Liganden  $L-N_4^tBu_2$**

Ein weiteres Aufgabenfeld bestand in der Synthese von zweikernigen Spincrossover-Verbindungen. Hierbei fand ausschließlich der Ligand  $L-N_4Me_2$  Verwendung. Aufgrund der sterisch sehr anspruchsvollen *tert*-Butylsubstituenten in  $L-N_4^tBu_2$  ist für diesen Pyridinophanliganden die Verbrückung zweier  $[Fe(L-N_4^tBu_2)]^{2+}$ -Fragmente eher unwahrscheinlich. Als Brückenliganden wurden neben 2,2'-Bipyrimidin auch Benzimidazol- und Pyrazinderivate verwendet, mit denen sowohl die für Spincrossover-Komplexe typische  $FeN_6$ -Koordinationsumgebung als auch eine  $FeN_5O$ -Koordinationsumgebung realisiert werden sollte. Da der einkernige Spincrossover-Komplex  $[Fe(L-N_4Me_2)(pyc)](ClO_4)$  <sup>[30]</sup> bereits bekannt war, sollte durch die Verwendung des Dianions der 2,5-Pyrazindicarbonsäure ( $pndcH_2$ ) geklärt werden, ob der analoge zweikernige Komplex ebenfalls einen Spincrossoverprozess aufweist. Um einen kürzeren interatomaren Abstand zwischen den beiden Metallionen zu erzielen, wurde der potentielle Brückenligand 2,2'-Bipyrimidin (bpym) eingesetzt. Ein ebenfalls kurzer Abstand der Metallionen zueinander sollte durch die potentiell verbrückenden Liganden Bibenzimidazol ( $BiBzImH_2$ ) und Benzimidazol-2-carbonsäure ( $BzImHCOOH$ ) realisiert werden, in denen die Stickstoffdonoratome Teil eines heterozyklischen Fünfrings sind. Zudem liegen diese Liganden in deprotonierter Form als Dianion vor, wodurch ein partieller Ladungsausgleich ermöglicht wird. In Abbildung 1.13 sind die verwendeten potentiellen Brückenliganden gezeigt.



**Abbildung 1.13: potentielle Brückenliganden für Komplexe mit dem makrozyklischen Liganden L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>**

Außerdem sollten Untersuchungen zur Valenztautomerie an Kobaltkomplexen durchgeführt werden. In der Literatur wurden bereits Kobalt(II)-Komplexe mit makrozyklischen Liganden beschrieben, die eine Valenztautomerie zeigen <sup>[7, 38]</sup>. Um die Frage zu klären, ob auch mit den in der Arbeitsgruppe *Krüger* verwendeten makrozyklischen Liganden eine Valenztautomerie erreicht werden kann, sollten Kobalt(II)-Komplexe mit den Pyridinophanliganden L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> und L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> synthetisiert werden. Als redoxaktiver Ligand diene 3,5-Di-*tert*-butylcatechol bzw. das dazu korrespondierende 3,5-Di-*tert*-butylsemichinon. Die magnetischen Eigenschaften der so erhaltenen Kobaltkomplexe sollten hinsichtlich eines möglichen Valenztautomerie-Gleichgewichts analysiert werden.

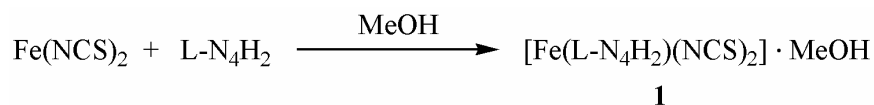
## 2 Eigene Ergebnisse

### 2.1 Synthese und Charakterisierung von Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCS})_2]$ ( $\text{L} = \text{L-N}_4\text{H}_2$ bzw. $\text{L-N}_2\text{S}_2$ )

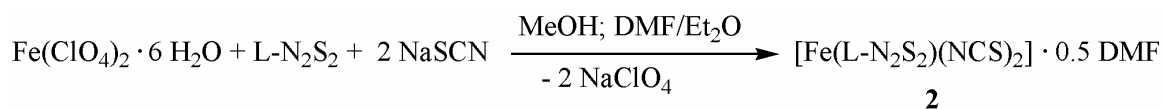
Thiocyanat-Anionen sind häufig als Co-Liganden bei eisen(II)-haltigen Spincrossover-Verbindungen mit  $\text{FeN}_6$ -Koordinationsumgebung zu finden. Nachdem für den Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  bereits ein Spinübergang beobachtet werden konnte <sup>[30]</sup>, sollten nun Komplexe mit den analogen makrozyklischen Liganden  $\text{L-N}_4\text{H}_2$  bzw.  $\text{L-N}_2\text{S}_2$  synthetisiert und hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht werden.

#### 2.1.1 Synthese

Eine Lösung von  $\text{Fe}(\text{NCS})_2$ , die *in situ* durch die Reaktion von  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{KSCN}$  in Methanol hergestellt worden war, wurde mit einer methanolischen Lösung von  $\text{L-N}_4\text{H}_2$  versetzt. Aus der so erhaltenen bernsteinfarbenen Reaktionslösung schieden sich in der Kälte ( $5^\circ\text{C}$ ) nach etwa 24 Stunden gelbbraune Nadelkristalle ab, für die mittels Röntgenstrukturanalyse die Zusammensetzung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (**1**) gefunden wurde. Da diese Kristalle sehr verwitterungsanfällig waren, wurde das im Kristallgitter enthaltene Lösungsmittelmolekül im Ölpumpenvakuum entfernt, wodurch der lösungsmittelfreie Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$  als ockerfarbenes, analysenreines Pulver in einer Ausbeute von 45 % erhalten wurde.



Eine Mischung von  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{L-N}_2\text{S}_2$  wurde in Methanol gelöst und kurz zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung wurde eine methanolische Lösung von  $\text{NaSCN}$  gegeben. Es trat ein Farbwechsel von gelb nach violett auf und ein ockerfarbener Feststoff fiel aus. Dieser wurde abgetrennt und in DMF aufgenommen. Durch eine Etherdiffusion konnte der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (**2**) als braune, analysenreine Stäbchenkristalle isoliert werden (Ausbeute 77 %).





### 2.1.2 Strukturelle Eigenschaften

Für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (**1**) konnten wie oben beschrieben durch Abkühlen der Reaktionslösung erhalten werden. In einem Ausnahmefall konnten statt der gelbbraunen Nadelkristalle rote, blockförmige Kristalle isoliert werden. Dabei handelte es sich um eine Verbindung der gleichen Zusammensetzung wie Komplex **1**. Im Unterschied zu den Nadelkristallen, die ein monoklines Kristallsystem aufweisen, war das Kristallsystem der blockförmigen Kristalle jedoch orthorhombisch. Da dieses Kristallsystem aber nur ein einziges Mal auftrat, wird an dieser Stelle nicht detailliert darauf eingegangen. In Abbildung 2.1 ist eine perspektivische Ansicht des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$  in **1** wiedergegeben.

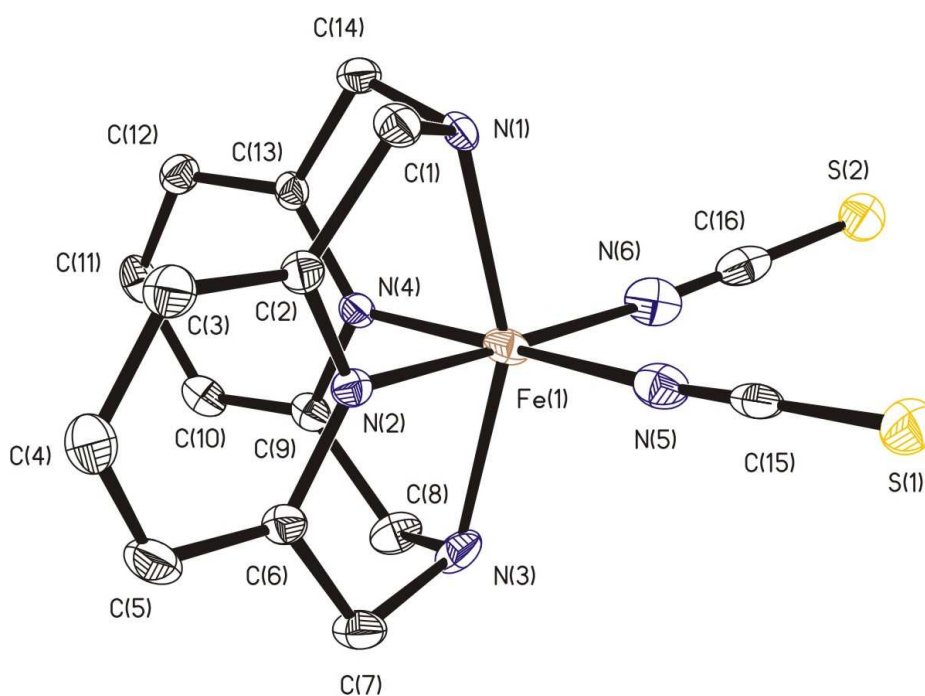


Abbildung 2.1: Perspektivische Ansicht des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$  in **1** bei  $T = 113 \text{ K}$

Die Messung der Kristallstruktur wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen ( $T = 173 \text{ K}$  und  $T = 113 \text{ K}$ ) durchgeführt. Eine Messung bei Raumtemperatur war aufgrund der großen Verwitterungsanfälligkeit der Kristalle nicht möglich. Das Eisen(II)-Ion in Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (**1**) ist verzerrt oktaedrisch von sechs Stickstoffdonoratomen umgeben. Die beiden Pyridin-Stickstoffatome des Makrozyklus sowie die Stickstoffatome der Thiocyanat-Anionen spannen dabei die äquatoriale Ebene auf, die Amin-Stickstoffatome besetzen die axialen Positionen. Der Pyridinophanligand  $\text{L-N}_4\text{H}_2$  selbst weist die für diese

Ligandklasse typische Faltung entlang der N<sub>Amin</sub>-N<sub>Amin</sub>-Achse auf, die eine Folge der kleinen Ringgröße ist. Dadurch wird eine *cis*-ständige Anordnung der beiden Thiocyanat-Anionen erzwungen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

**Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in [Fe(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]-MeOH (1) sowie in der orthorhombischen Kristallvariante (Atomnummerierung hierbei adaptiert: N(4) = N(2A), N(5) = N(4), N(6) = N(4A), C(15) = C(8), C(16) = C(8A), S(2) = S(1A))**

	<b>T = 113 K (monoklin)</b>	<b>T = 173 K (monoklin)</b>	<b>T = 193 K (orthorhombisch)</b>
Fe(1) - N(1)	2.084 (2)	2.241 (2)	2.256 (2)
Fe(1) - N(2)	1.931 (2)	2.109 (2)	2.135 (2)
Fe(1) - N(3)	2.091 (2)	2.238 (2)	2.237 (2)
Fe(1) - N(4)	1.950 (2)	2.128 (2)	2.135 (2)
Fe(1) - N(5)	1.981 (2)	2.087 (2)	2.064 (2)
Fe(1) - N(6)	1.952 (3)	2.053 (2)	2.064 (2)
N(1) - Fe(1) - N(2)	81.11 (8)	75.97 (6)	75.85 (6)
N(1) - Fe(1) - N(3)	155.69 (9)	143.59 (6)	143.80 (8)
N(1) - Fe(1) - N(4)	81.43 (8)	76.41 (6)	75.85 (6)
N(1) - Fe(1) - N(5)	96.16 (8)	97.68 (7)	99.98 (6)
N(1) - Fe(1) - N(6)	96.43 (9)	100.93 (7)	99.98 (6)
N(2) - Fe(1) - N(3)	81.76 (8)	76.73 (6)	76.31 (6)
N(2) - Fe(1) - N(4)	86.51 (9)	80.87 (6)	78.51 (8)
N(2) - Fe(1) - N(5)	87.99 (9)	87.62 (7)	171.43 (6)
N(2) - Fe(1) - N(6)	175.90 (9)	175.93 (7)	93.26 (6)
N(3) - Fe(1) - N(4)	80.43 (9)	75.88 (6)	76.31 (6)
N(3) - Fe(1) - N(5)	100.35 (9)	104.78 (7)	104.27 (6)
N(3) - Fe(1) - N(6)	101.55 (9)	107.17 (7)	104.27 (6)
N(4) - Fe(1) - N(5)	174.27 (9)	168.03 (7)	93.26 (6)
N(4) - Fe(1) - N(6)	96.39 (9)	101.07 (7)	171.43 (6)
N(5) - Fe(1) - N(6)	89.03 (9)	90.20 (8)	94.86 (10)
N(5) - C(15) - S(1)	179.0 (2)	179.2 (2)	178.29 (17)
N(6) - C(16) - S(2)	179.1 (3)	179.2 (2)	178.29 (17)
C(15) - N(5) - Fe(1)	174.0 (2)	174.1 (2)	169.30 (16)
C(16) - N(6) - Fe(1)	170.1 (2)	169.0 (2)	169.30 (16)

Der  $N_{\text{Amin}}\text{-Fe-}N_{\text{Amin}}$ -Winkel unterscheidet sich bei  $T = 173\text{ K}$  mit  $143.6^\circ$  deutlich vom idealen Oktaederwinkel. Die Thiocyanat-Anionen sind mit einem  $\text{N-C-S}$ -Winkel von  $179.2^\circ$  als linear anzusehen. Die Abwinklung dieser Liganden bezüglich des Eisen(II)-Ions ist unterschiedlich stark ausgeprägt ( $\text{C-N}_{\text{NCS}}\text{-Fe}$ -Winkel  $174.1^\circ$  bzw.  $169.0^\circ$ ). Das Eisen(II)-Ion liegt innerhalb von  $0.039\text{ \AA}$  in der von den vier äquatorialen Stickstoffdonoratomen aufgespannten Ebene. Sowohl der  $\text{Fe-}N_{\text{Amin}}$ -Abstand als auch der  $\text{Fe-}N_{\text{Py}}$ -Abstand liegen mit  $2.240 \pm 0.002\text{ \AA}$  bzw.  $2.119 \pm 0.010\text{ \AA}$  in der für high-spin Eisen(II)-Komplexe typischen Größenordnung, wenngleich die  $\text{Fe-}N_{\text{Py}}$ -Bindungslängen etwas kürzer sind als in analogen high-spin Verbindungen (vgl. Tabelle 2.3).<sup>[30, 40-51]</sup> Der mittlere Abstand zwischen dem Eisen(II)-Ion und den Stickstoffatomen der Thiocyanat-Anionen beträgt  $2.070 \pm 0.017\text{ \AA}$ . Im Unterschied zur Messung bei  $T = 173\text{ K}$  ist der  $N_{\text{Amin}}\text{-Fe-}N_{\text{Amin}}$ -Winkel bei  $T = 113\text{ K}$  mit  $155.7^\circ$  deutlich aufgeweitet. Darüber hinaus zeigen alle  $\text{Fe-N}$ -Bindungslängen signifikante Änderungen. Der  $\text{Fe-}N_{\text{Amin}}$ -Abstand hat sich um durchschnittlich  $0.152\text{ \AA}$  auf  $2.088 \pm 0.004\text{ \AA}$  verkürzt. Auch die  $\text{Fe-}N_{\text{Py}}$ - und die  $\text{Fe-}N_{\text{NCS}}$ -Abstände haben um  $0.178\text{ \AA}$  bzw.  $0.103\text{ \AA}$  auf Werte von  $1.941 \pm 0.010\text{ \AA}$  bzw.  $1.967 \pm 0.015\text{ \AA}$  abgenommen. Diese auffällige Kontraktion der Bindungslängen spricht für einen Spinübergang in  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]\cdot\text{MeOH}$  (**1**).

Die Kristallstruktur der blockförmigen Kristalle mit orthorhombischem Kristallsystem wurde bei  $T = 193\text{ K}$  gemessen. Der Komplex weist hier eine kristallographisch bedingte Spiegelebene durch die beiden Aminstickstoffdonoratome und das Eisen(II)-Ion auf. Der durchschnittliche  $\text{Fe-}N_{\text{Amin}}$ -Abstand beträgt  $2.247 \pm 0.010\text{ \AA}$ , die  $\text{Fe-}N_{\text{Py}}$ - bzw.  $\text{Fe-}N_{\text{NCS}}$ -Bindungslängen nehmen Werte von  $2.135\text{ \AA}$  bzw.  $2.064\text{ \AA}$  an. Alle  $\text{Fe-N}$ -Bindungslängen sind somit gegenüber den entsprechenden Abständen in den Nadelkristallen (monoklin) bei  $T = 173\text{ K}$  leicht vergrößert. Dies weist darauf hin, dass der Spinübergang bei  $T = 173\text{ K}$  noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Ein weiteres Indiz dafür, dass bei dieser Temperatur der high-spin Zustand in Komplex **1** noch nicht vollständig erreicht ist, sind die im Vergleich zu analogen high-spin Komplexen (vgl. Tabelle 2.3) etwas kürzeren  $\text{Fe-}N_{\text{Py}}$ -Bindungslängen. Umgekehrt scheint bei  $T = 113\text{ K}$  keine reine low-spin Verbindung vorzuliegen, da für analoge low-spin Komplexe zum Teil deutlich kürzere  $\text{Fe-}N_{\text{Py}}$ -Abstände gefunden wurden (vgl. Tabelle 2.3). Außerdem fällt die Verkürzung der  $\text{Fe-}N_{\text{Amin}}$ -Bindungslängen mit durchschnittlich  $0.152\text{ \AA}$  auffällig gering aus, so dass auch dies auf einen nicht vollständig abgeschlossenen Spinübergang bei einer Temperatur von  $113\text{ K}$  hinweist.

Die Kristalle der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (**2**) konnten ebenfalls röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die perspektivische Strukturansicht des Komplexes ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

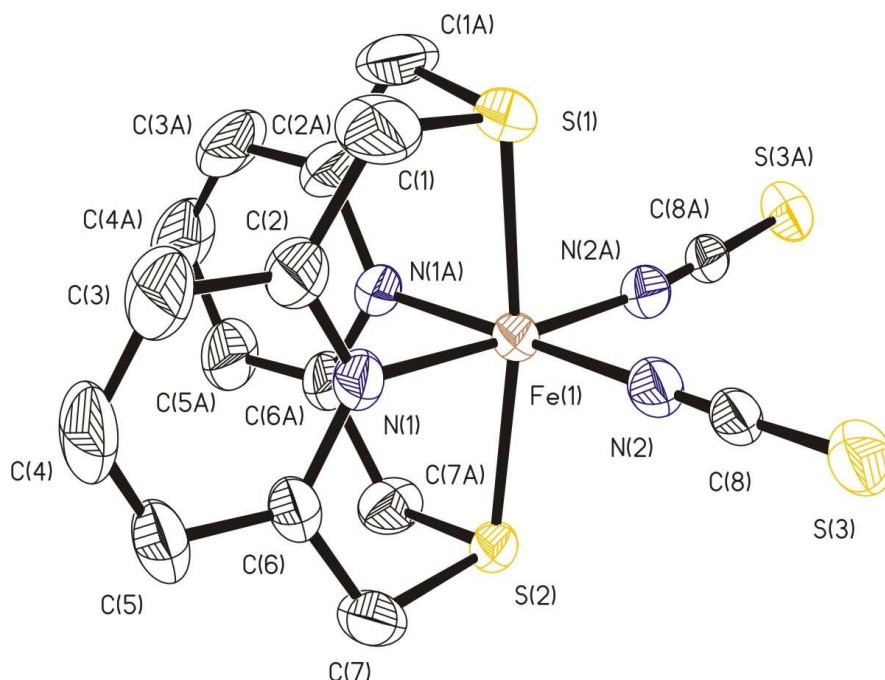


Abbildung 2.2: Perspektivische Ansicht des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2]$  in **2** bei  $T = 173 \text{ K}$

Das Eisen(II)-Ion weist eine verzerrt oktaedrische  $\text{FeN}_4\text{S}_2$ -Koordinationsumgebung auf. Die Thioetherschwefeldonoratome des Dithiapyridinophanliganden nehmen dabei die axialen Positionen ein, die äquatorialen Positionen werden jeweils *cis*-ständig von den Pyridin-Stickstoffatomen und den Stickstoffatomen der Thiocyanat-Anionen besetzt. Der makrozyklische Ligand  $\text{L-N}_2\text{S}_2$  ist entlang der S-S-Achse gefaltet. Der Komplex weist eine kristallographisch bedingte  $C_s$ -Symmetrie auf, die Spiegelebene verläuft durch die beiden Schwefeldonoratome und das Eisen(II)-Ion. In Tabelle 2.2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

Der S-Fe-S-Winkel weicht bei  $T = 293 \text{ K}$  mit  $157,4^\circ$  deutlich vom oktaedrischen Idealwert ab. Mit einem N-C-S-Winkel von  $178,7^\circ$  sind die Thiocyanat-Anionen annähernd linear, wohingegen sie bezüglich des Eisen(II)-Ions leicht abgewinkelt sind (C-N<sub>NCS</sub>-Fe-Winkel  $174,2^\circ$ ). Die mittlere Abweichung von der äquatorialen Donoratomebene beträgt für das Eisen(II)-Ion  $0,065 \text{ \AA}$ .

**Tabelle 2.2:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0.5 \text{ DMF}$  (**2**)

	<b>T = 173 K</b>	<b>T = 293 K</b>
Fe(1) - N(1)	1.977 (2)	2.214 (2)
Fe(1) - N(2)	1.948 (2)	2.047 (2)
Fe(1) - S(1)	2.242 (1)	2.440 (1)
Fe(1) - S(2)	2.257 (1)	2.434 (1)
N(1) - Fe(1) - N(1A)	86.11 (12)	78.05 (10)
N(1) - Fe(1) - N(2)	89.72 (9)	90.94 (9)
N(1) - Fe(1) - N(2A)	175.67 (8)	168.67 (8)
N(1) - Fe(1) - S(1)	87.12 (6)	81.30 (6)
N(1) - Fe(1) - S(2)	86.91 (6)	81.22 (6)
N(2) - Fe(1) - N(2A)	94.42 (11)	99.93 (14)
N(2) - Fe(1) - S(1)	91.48 (6)	94.55 (7)
N(2) - Fe(1) - S(2)	94.07 (6)	99.89 (7)
S(1) - Fe(1) - S(2)	171.83 (4)	157.43 (4)
N(2) - C(8) - S(3)	178.5 (2)	178.7 (2)
C(8) - N(2) - Fe(1)	172.54 (18)	174.2 (2)

Ein Vergleich der Fe-N- bzw. Fe-S-Bindungslängen der beiden bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Röntgenstrukturen zeigt, dass es sich bei Komplex **2** ebenfalls um einen Spincrossover-Komplex handelt. Der Fe-N<sub>Py</sub>-Abstand nimmt bei T = 293 K einen Wert von 2.214 Å an und weist auf ein high-spin Eisen(II)-Ion hin. Auch der Fe-N<sub>NCS</sub>-Abstand von 2.047 Å lässt auf einen high-spin Komplex schließen.<sup>[30, 41-43]</sup> Der mittlere Fe-S-Abstand beträgt  $2.437 \pm 0.003$  Å. Demgegenüber ergeben sich bei T = 173 K gravierende Unterschiede. Der S-Fe-S-Winkel zeigt mit 171.8° annähernde Linearität. Die Abstände zwischen dem Eisen(II)-Ion und den Stickstoff- bzw. Schwefeldonoratomen haben sich drastisch verkürzt. Für die Fe-N<sub>Py</sub>-Bindungslänge wird jetzt ein Wert von 1.977 Å gefunden. Dieser Wert ist etwas größer als die Werte für die in analogen low-spin Komplexen (vgl. Tabelle 2.3) gefundenen Abstände. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass Komplex **2** noch nicht vollständig im low-spin Zustand vorliegt. Der Fe-N<sub>NCS</sub>-Abstand hat auf 1.948 Å abgenommen und auch der Fe-S-Abstand ist auf durchschnittlich  $2.250 \pm 0.008$  Å gesunken. Aufgrund dieser Daten kann auch für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0.5 \text{ DMF}$  (**2**) auf einen Spinübergang geschlossen werden.

In Tabelle 2.3 werden die jeweiligen Bindungslängen in den Komplexen **1** und **2** noch einmal zusammengefasst und mit den Parametern analoger Komplexe verglichen. Anhand der Fe-N<sub>Py</sub>- und der Fe-N<sub>NCS</sub>-Abstände ist daraus ersichtlich, dass [Fe(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ MeOH (**1**) bei der Tieftemperaturmessung noch nicht vollständig in den low-spin Zustand übergegangen ist. Auch für den Komplex [Fe(L-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ 0,5 DMF (**2**) scheint bei T = 173 K der Spinübergang noch nicht abgeschlossen zu sein.

**Tabelle 2.3:** Vergleich der Fe-N-Bindungslängen (Å) von **1** und **2** mit analogen NCS-Komplexen

Verbindung	Fe-N <sub>Py</sub>	Fe-N <sub>Amin</sub> bzw. Fe-S	Fe-N <sub>NCS</sub>	N <sub>Amin</sub> -Fe-N <sub>Amin</sub> bzw. S-Fe-S
[Fe(L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] $\cdot$ MeOH ( <b>1</b> ); T = 113 K (monoklin)	1.941 $\pm$ 0.010	2.088 $\pm$ 0.004	1.967 $\pm$ 0.015	155.69 (9)
[Fe(L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] $\cdot$ MeOH ( <b>1</b> ); T = 173 K (monoklin)	2.119 $\pm$ 0.010	2.240 $\pm$ 0.002	2.070 $\pm$ 0.017	143.59 (6)
[Fe(L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] $\cdot$ MeOH ( <b>1</b> ); T = 193 K (orthorhombisch)	2.135	2.247 $\pm$ 0.010	2.064	143.80 (8)
[Fe(L-N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 0,5 DMF ( <b>2</b> ); T = 173 K	1.977	2.250 $\pm$ 0.008	1.948	171.83 (4)
[Fe(L-N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 0,5 DMF ( <b>2</b> ); T = 293 K	2.214	2.437 $\pm$ 0.003	2.047	157.43 (4)
[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]; T = 173 K (low-spin) <sup>[30]</sup>	1.894 $\pm$ 0.008	2.056 $\pm$ 0.026	1.931 $\pm$ 0.030	160.9 (8)
[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]; T = 293 K (high-spin) <sup>[30]</sup>	2.143	2.282 $\pm$ 0.001	2.038	143.61 (10)
[Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]; T = 293 K (high-spin) <sup>[30]</sup>	2.139 $\pm$ 0.005	2.411 $\pm$ 0.025	2.117 $\pm$ 0.022	141.07 (9)

### 2.1.3 Spektroskopische Untersuchungen

#### IR-Spektroskopie

Der Vergleich der IR-Daten der Verbindungen **1** und **2** mit denen der analogen Bisthiocyanatoeisen(II)-Komplexe [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] und [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] ist in Tabelle 2.4 wiedergegeben. Zur Aufnahme der Spektren wurden jeweils KBr-Presslinge angefertigt.

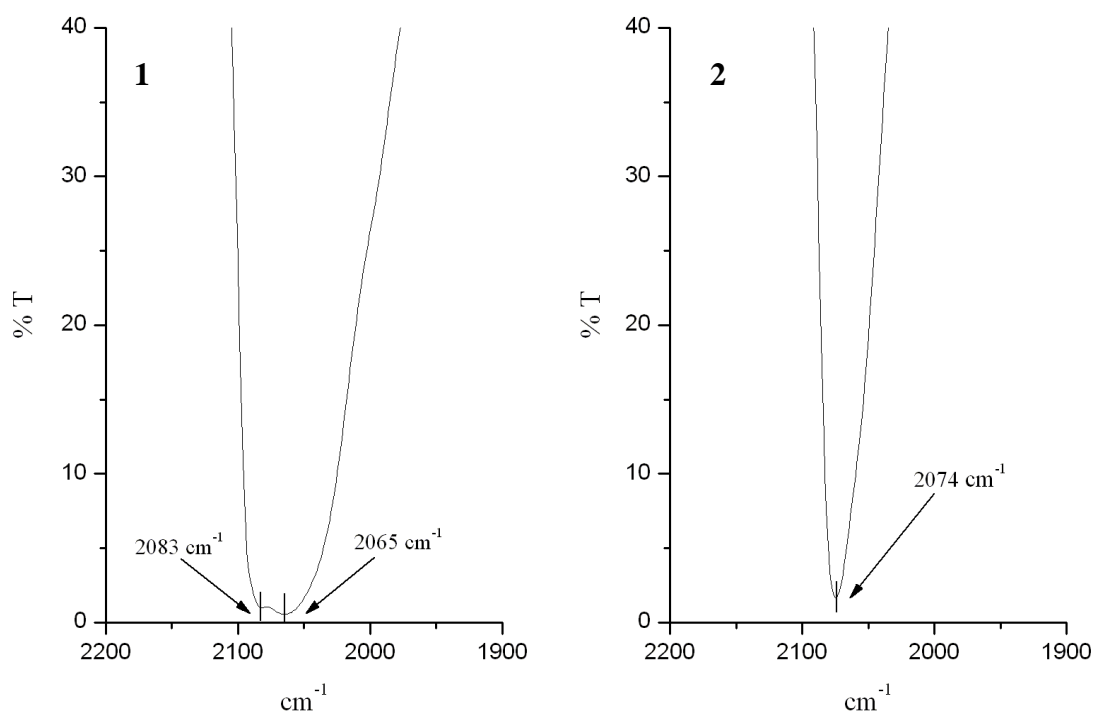
**Tabelle 2.4: Vergleich der IR-Daten [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Komplexe 1 und 2 mit denen der analogen Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4'\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  <sup>[30]</sup>**

$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$ (1)	$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$ (2)	$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$	$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4'\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$
		2991	2972
2908	2883	2898	
	2108		
2083	2074	2079	2076
2065		2065	2048
	1661		
1599	1593	1603	1600
1579	1573	1582	1581
1468	1455	1474	1465
1435	1430	1444	1435
	1398		1404
1379		1380	1384
1316			
1254			
1208	1214	1215	1191
1158	1163	1166	1162
1091	1095	1113	
1070		1082	
1021		1019	1023
	1009	1010	
		974	
945		956	
899	915	873	
	853		
791	795	806	
750	777	762	730
628	675		624

Zusätzlich zu den für gebundene Diazapyridinophanliganden typischen Banden weisen die IR-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (**1**) bzw.  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (**2**) starke Absorptionsbanden bei  $\nu = 2083 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 2065 \text{ cm}^{-1}$  bzw. bei  $\nu = 2074 \text{ cm}^{-1}$  auf. Diese sind auf die C-N-Streckschwingungen in den Thiocyanat-Anionen zurückzuführen. Die Lage der beobachteten Banden spricht für eine Bindung über das Stickstoff-Atom. Die erkennbare Aufspaltung der Bande in Komplex **1** (siehe Abbildung 2.3) ist ein eindeutiger Hinweis auf die *cis*-Koordination dieser Liganden. Für Komplex **2** wird hingegen nur eine

Bande detektiert. Die aus Symmetriegründen zu erwartenden zwei Absorptionsbanden liegen hier zufällig übereinander. <sup>[52, 53]</sup>

Die aus den C-N-Streckschwingungen resultierenden Absorptionsbanden werden nahezu bei denselben Wellenzahlen detektiert wie die entsprechenden, ebenfalls aufgespaltenen Banden der analogen Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$ . Die Doppelbande für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  wird bei  $\nu = 2079 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 2065 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Für den Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  tritt sie bei  $\nu = 2076 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 2048 \text{ cm}^{-1}$  in Erscheinung.



**Abbildung 2.3:** Thiocyanat-Banden in den IR-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (**1**) (links) und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (**2**) (rechts)

### NMR-Spektroskopie

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beider Komplexe werden mehrere verbreiterte Signale detektiert. Sowohl  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (**1**) als auch  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (**2**) liegen also in Lösung als paramagnetische high-spin Komplexe vor. Die Methylprotonen des im Kristallgitter von Komplex **2** eingebauten Dimethylformamid-Moleküls können ebenfalls im Spektrum beobachtet werden. Das Signal des Amid-Protons wird nicht beobachtet. Die NMR-Daten sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

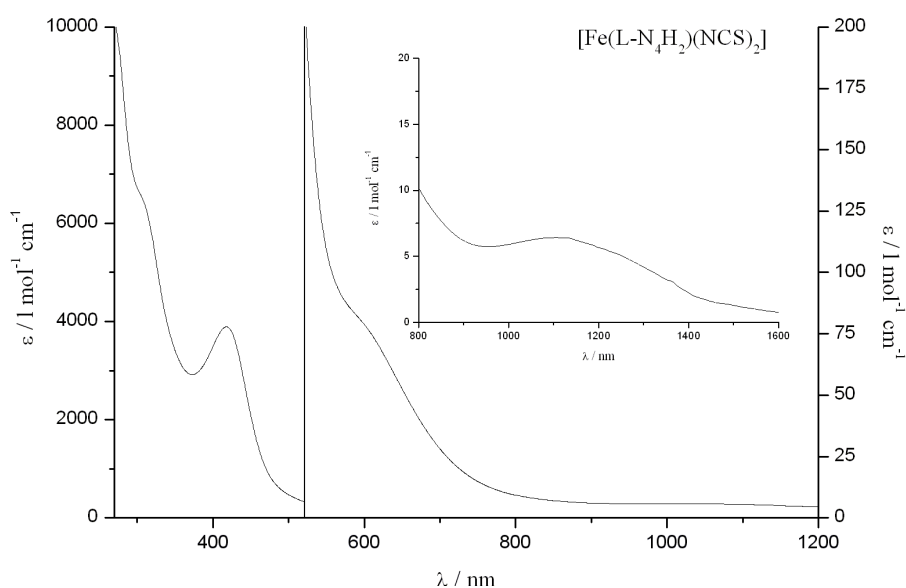


Tabelle 2.5: NMR-Daten (ppm) der Komplexe 1 (in CD<sub>3</sub>OD) und 2 (in d<sub>7</sub>-DMF)

Verbindung	Chemische Verschiebung in ppm
[Fe(L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]·MeOH (1)	99.58, 38.60, 32.89, 18.06, 14.20, 7.10, 4.64, 2.32, 1.39, 0.15
[Fe(L-N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]·0,5 DMF (2)	87.70, 57.46, 7.33, 6.97, 3.96, -4.05; Dimethylformamid: 2.93, 2.75

### UV-Vis-Spektroskopie

Da die Kristalle von Komplex [Fe(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]·MeOH (1) sehr verwitterungsanfällig sind, wurde für die UV-Vis-spektroskopische Untersuchung eine pulverisierte Probe verwendet, bei der durch Evakuieren das im Kristallgitter enthaltene Methanol entfernt wurde. Die Angaben der molaren Extinktionskoeffizienten beziehen sich auf die lösungsmittelfreie Spezies [Fe(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]. Das UV-Vis-Spektrum ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Der Komplex liegt in Lösung als high-spin Verbindung vor.

Abbildung 2.4: UV-Vis-Spektrum von [Fe(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] in Dimethylformamid

Das Elektronenanregungsspektrum von [Fe(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] zeigt eine schwache Bande bei  $\lambda = 1106 \text{ nm}$  ( $\epsilon_M = 6.42 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), die von einem d-d-Übergang stammt. Der angeregte Zustand unterliegt einer Symmetrierniedrigung von einer idealisierten O<sub>h</sub>- zu einer idealisierten D<sub>4h</sub>-Symmetrie, was durch den Jahn-Teller-Effekt eine Aufspaltung des angeregten Zustands  $^5E_g$  in einen  $^5A_{1g}$ - und einen  $^5B_{1g}$ -Zustand zur Folge hat. Daher wird das

Auftreten einer zweiten d-d-Bande erwartet <sup>[40, 54]</sup>. Diese wird bei  $\lambda = 613 \text{ nm}$  ( $\epsilon_M = 73.2 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) als Schulter einer vorausgehenden Charge-Transfer-Bande detektiert. Der relativ hohe Wert des molaren Extinktionskoeffizienten der d-d-Bande kommt durch die Überlagerung mit der Charge-Transfer-Bande zustande. Der Energieunterschied zwischen den beiden d-d-Übergängen beträgt  $\Delta E = 7271 \text{ cm}^{-1}$  und ist damit deutlich größer als die Energiedifferenz der beiden d-d-Banden in den analogen Komplexen  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  ( $\Delta E = 6622 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  ( $\Delta E = 4158 \text{ cm}^{-1}$ ) <sup>[30]</sup>. Zusätzlich zu den d-d-Übergängen werden bei  $\lambda = 305 \text{ nm}$  (sh;  $\epsilon_M = 6580 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) und bei  $\lambda = 418 \text{ nm}$  ( $\epsilon_M = 3890 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) zwei intensive Banden beobachtet. Diese können aufgrund ihrer Lage und ihres molaren Extinktionskoeffizienten in Analogie zu den beiden oben erwähnten Komplexen  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  Charge-Transfer-Übergängen zwischen dem Eisen(II)-Ion und dem Pyridinophanliganden zugeordnet werden <sup>[30, 40, 55]</sup>.

Im UV-Vis-Spektrum von Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2]\cdot 0,5 \text{ DMF}$  (**2**) (siehe Abbildung 2.5) treten bei  $\lambda = 796 \text{ nm}$  ( $\epsilon_M = 12.3 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) und bei  $\lambda = 1158 \text{ nm}$  ( $\epsilon_M = 6.56 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) die zwei erwarteten d-d-Banden auf. <sup>[40, 54]</sup> Die Energiedifferenz zwischen den beiden Übergängen liegt mit  $\Delta E = 3927 \text{ cm}^{-1}$  in derselben Größenordnung wie in Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  ( $\Delta E = 4158 \text{ cm}^{-1}$ ) <sup>[30]</sup>. Da auch die Lage der beiden d-d-Banden vergleichbar ist ( $\lambda = 801 \text{ nm}$  und  $\lambda = 1201 \text{ nm}$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ ), liegt die Vermutung nahe, dass die beiden makrozyklischen Liganden  $\text{L-N}_2\text{S}_2$  und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  ähnliche Eigenschaften hinsichtlich ihrer Ligandenfeldstärke haben. Darüber hinaus werden bei  $\lambda = 299 \text{ nm}$  ( $\epsilon_M = 2300 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) und bei  $\lambda = 411 \text{ nm}$  ( $\epsilon_M = 231 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) Charge-Transfer-Übergänge zwischen dem Eisen(II)-Ion und dem Pyridinophanliganden beobachtet <sup>[30, 40, 55]</sup>.

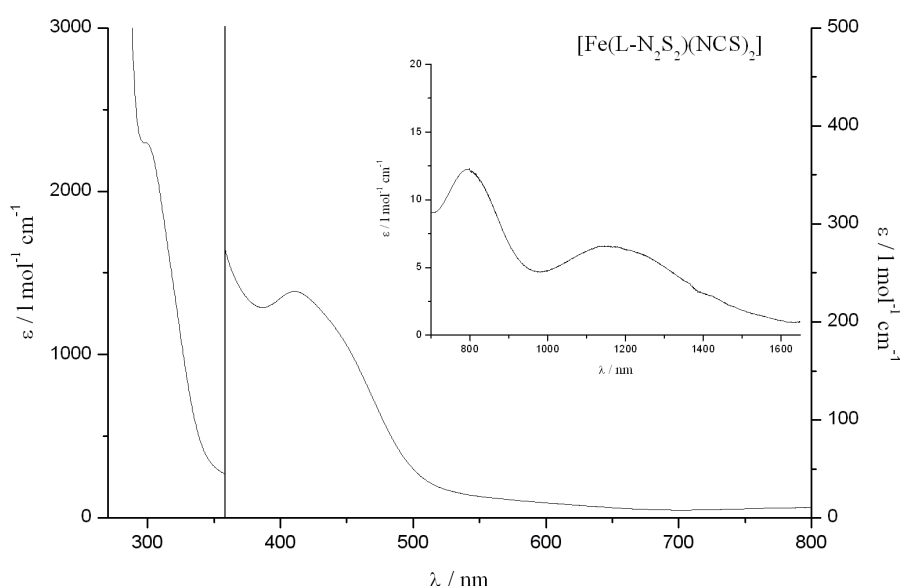


Abbildung 2.5: UV-Vis-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2]\cdot 0,5 \text{ DMF}$  (**2**) in Dimethylformamid

Eine vergleichende Gegenüberstellung der Daten der Elektronenanregungsspektren der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{SCN})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (**2**) mit analogen Komplexen ist in Tabelle 2.6 wiedergegeben.

**Tabelle 2.6: Vergleich der UV-Vis-Daten der Komplexe 1 und 2 mit den analogen Komplexen**

$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$

Verbindung	Banden ( $\lambda$ / nm)	Energiedifferenz der d-d-Banden ( $\Delta E$ / $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$	305, 418, 613, 1106	7271
$[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{SCN})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$ ( <b>2</b> )	299, 411, 796, 1158	3927
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ <sup>[30]</sup>	255, 381 (sh), 430, 801, 1201	4158
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$ <sup>[30]</sup>	265, 405, 740, 1451	6622
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[40]</sup>	354, 447, 873, 1186	3020

#### 2.1.4 Magnetische Untersuchungen und Mößbauer-Spektroskopie

Wegen der Verwitterungserscheinungen der Kristalle von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (**1**) wurde auch für die magnetischen Messungen eine pulverisierte, durch Evakuieren vom Lösungsmittel befreite Probe verwendet. Aus diesem Grund müssen die Ergebnisse dieser Untersuchungen nicht zwangsläufig bzw. im Detail mit den Befunden der Röntgenstrukturanalyse übereinstimmen.

##### SQUID-Magnetometrie

Für den lösungsmittelfreien Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$  wird ein gradueller Spinübergang im Temperaturintervall von 100 K bis 300 K gefunden. Die Temperaturabhängigkeit von  $\chi_{\text{MT}}$  ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Die Messung zeigt, dass der Übergang unvollständig ist und für  $T < 100 \text{ K}$  in ein Plateau mündet. Der Werteabfall bei  $T < 25 \text{ K}$  resultiert aus der Nullfeldaufspaltung. Es verbleibt ein Restanteil an high-spin Eisen(II)-Ionen von 29 %. Das effektive magnetische Moment nimmt im Temperaturbereich zwischen 25 K und 100 K einen Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 2.77 \mu_{\text{B}}$  an und erreicht bei  $T = 300 \text{ K}$  einen Maximalwert von  $\mu_{\text{eff}} = 5.13 \mu_{\text{B}}$ . Die Übergangstemperatur, bei der der high-spin Anteil bei 50 % liegt, kann mit  $T_{1/2} = 141 \text{ K}$  angegeben werden. In der Messkurve ist bei  $T = 160 \text{ K}$  ein Knick zu erkennen. Dieser wird möglicherweise durch in der Probensubstanz enthaltene Reste des intakten, lösungsmittelhaltigen Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (**1**) verursacht, der einen im Vergleich zur lösungsmittelfreien Spezies abweichenden Verlauf des Spinübergangs zeigen kann.

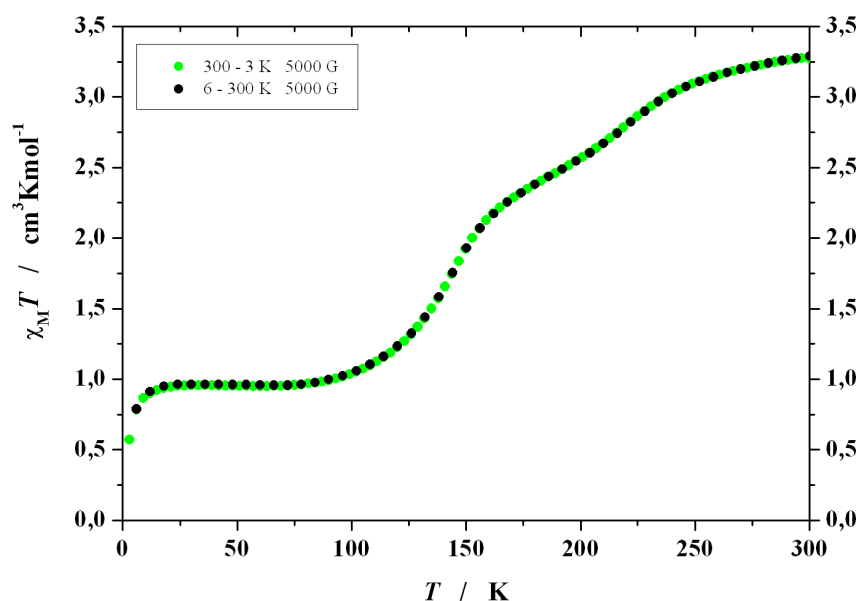


Abbildung 2.6: Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$

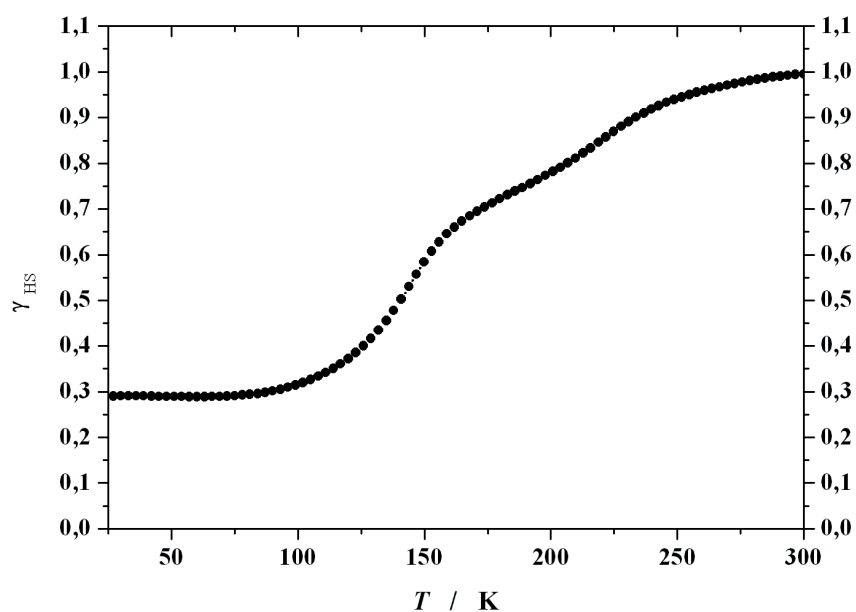


Abbildung 2.7: Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$

Der in Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (**2**) bereits durch die Röntgenstrukturanalyse festgestellte Spincrossover wird durch die SQUID-magnetometrischen Untersuchungen bestätigt (siehe Abbildung 2.8). Die Auftragung von  $\chi_M T$  gegen die Temperatur zeigt einen graduellen Spincrossover zwischen 150 K und 400 K. Wie bereits bei der Diskussion der Kristallstruktur angedeutet, ist weder bei  $T = 293 \text{ K}$  der high-spin Zustand noch bei  $T = 173 \text{ K}$  der low-spin Zustand vollständig erreicht. Die Übergangstemperatur beträgt  $T_{1/2} = 232 \text{ K}$ . Das effektive magnetische Moment variiert zwischen  $\mu_{\text{eff}} = 0,44 \mu_B$  bei Temperaturen unterhalb von 150 K und  $\mu_{\text{eff}} = 5,49 \mu_B$  bei  $T = 400 \text{ K}$ .

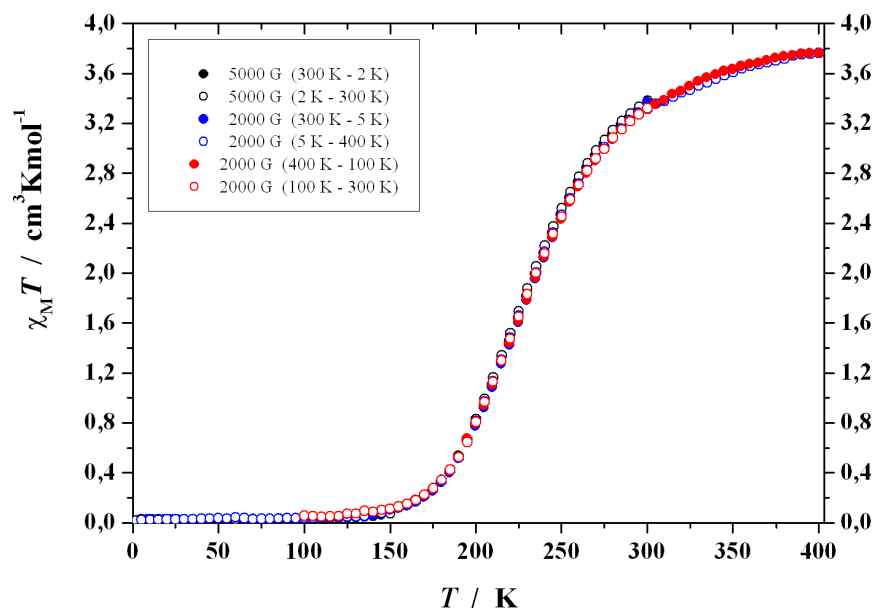


Abbildung 2.8: Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (2)

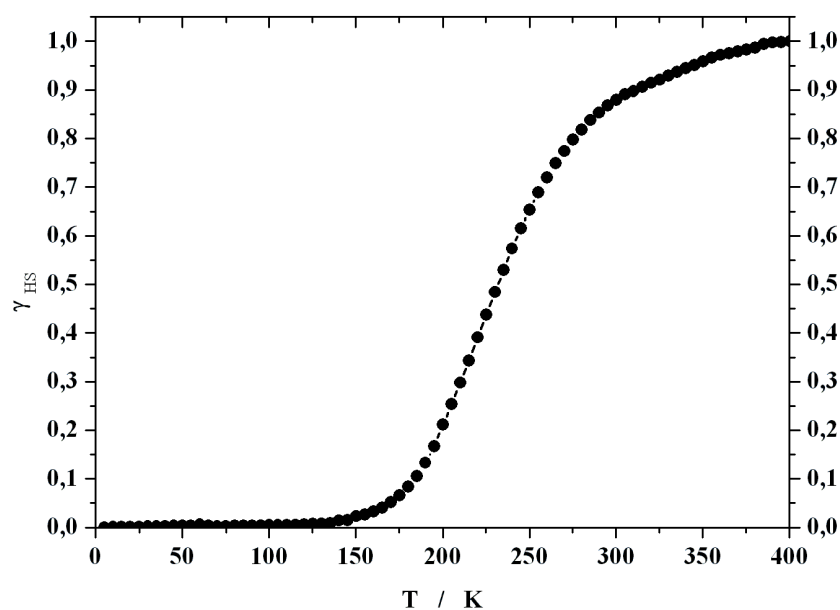


Abbildung 2.9: Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (2)

Die beiden Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (2) werden in Tabelle 2.7 hinsichtlich ihres magnetischen Verhaltens mit analogen Bisthiocyanatoeisen(II)-Komplexen verglichen. Es zeigt sich, dass die Ligandenfeldstärke des Liganden  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  zu schwach ist, um in Kombination mit den Thiocyanat-Anionen einen Spincrossover zu ermöglichen. Die Ligandenfeldstärke der drei Makrozyklen  $\text{L-N}_4\text{H}_2$ ,  $\text{L-N}_2\text{S}_2$  und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  liegt hingegen im richtigen Bereich.

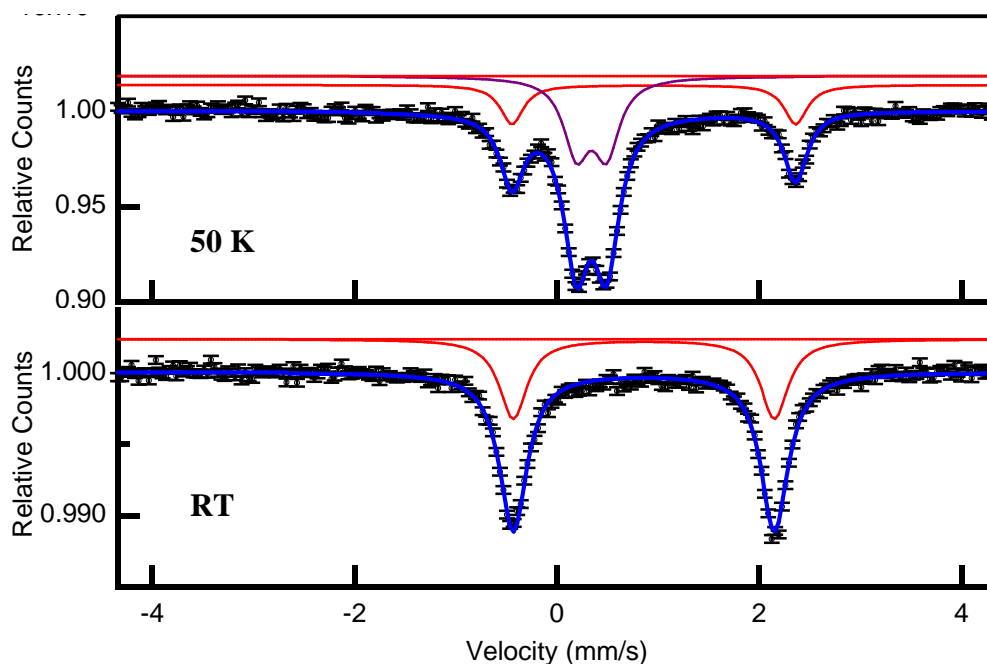
Tabelle 2.7: Vergleich der magnetischen Eigenschaften analoger Bisthiocyanateisen(II)-Komplexe

Verbindung	Art des Übergangs	$T_{1/2}$ / K
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$	graduell mit Plateau	141
$[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$ ( <b>2</b> )	graduell	232
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$ <sup>[30]</sup>	abrupt mit Hysterese	233 $\uparrow$ ; 239 $\downarrow$
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$ <sup>[30]</sup>	kein Übergang; high-spin	-

### Mößbauer-Spektroskopie

Die Analyse mittels Mößbauer-Spektroskopie steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den SQUID-Messungen. Es wurden Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (**1**) wurde wiederum in seiner lösungsmittelfreien Form untersucht.

Abbildung 2.10 zeigt die Spektren für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$ .

Abbildung 2.10: Mößbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$ 

Bei  $T = 50 \text{ K}$  finden sich im Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$  zwei Dubletts. Das Signal bei einer Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.45 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  mit einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.30 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  stammt vom low-spin Eisen(II)-Komplex. Bei  $\delta = 1.07 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_Q = 2.81 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) wird die high-spin Spezies detektiert. Diese Werte liegen jeweils im typischen

Bereich für low-spin bzw. high-spin Eisen(II)-Verbindungen <sup>[56]</sup>. Der Anteil des high-spin Komplexes errechnet sich zu 31 % und stimmt somit gut mit den Ergebnissen der SQUID-magnetometrischen Untersuchung überein. Bei Raumtemperatur wird nur ein Dublett bei  $\delta = 0.97 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_Q = 2.58 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) beobachtet. Hier liegt der Komplex in Übereinstimmung mit den SQUID-Messungen vollständig im high-spin Zustand vor.

Die Mößbauer-Spektren für den Spincrossover-Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2]\cdot 0,5 \text{ DMF}$  (**2**) sind in Abbildung 2.11 dargestellt. Bei  $T = 110 \text{ K}$  ist ein Signal bei einer Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.42 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  mit einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.14 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  zu erkennen. Der Komplex liegt bei dieser Temperatur also im low-spin Zustand vor. Bei  $T = 400 \text{ K}$  hingegen wird ein Dublett bei  $\delta = 0.86 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  mit einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 2.50 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  beobachtet. Diese Werte liegen im typischen Bereich für high-spin Eisen(II)-Verbindungen. Die Ergebnisse der SQUID-Untersuchungen werden somit durch die Mößbauer-Spektroskopie bestätigt. <sup>[56]</sup>

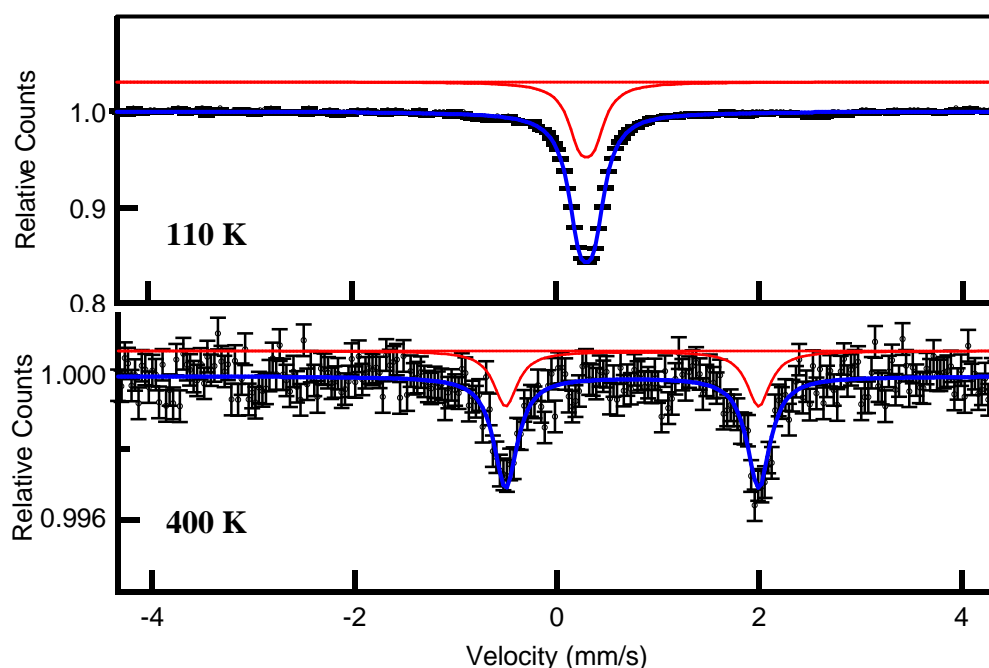


Abbildung 2.11: Mößbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2]\cdot 0,5 \text{ DMF}$  (**2**)

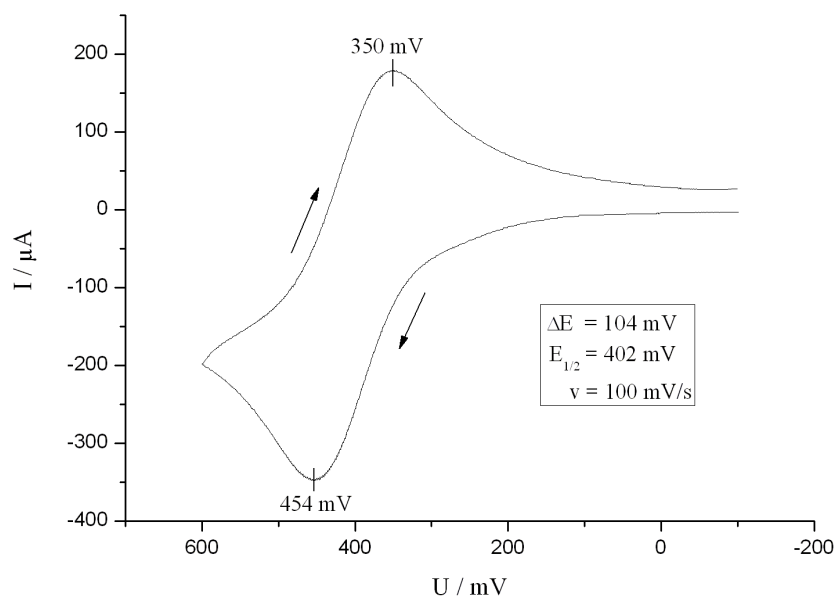
### 2.1.5 Elektrochemische Untersuchungen

Beide Komplexe wurden elektrochemisch im jeweils angegebenen Lösungsmittel untersucht.

Das Cyclovoltammogramm von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (**1**) (siehe Abbildung 2.12) zeigt eine Oxidationsreaktion bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = 402 \text{ mV vs. SCE}$ , die wahrscheinlich von der  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxreaktion stammt. Leitfähigkeitsmessungen haben für Komplex **1** eine molare Leitfähigkeit von  $\Lambda_M = 69.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ergeben, was auf einen 1:1-Elektrolyten, bei dem ein Thiocyanat-Anion durch ein Lösungsmittelmolekül (solv) ersetzt ist, schließen lässt <sup>[57]</sup>. Bei der oxidierten Spezies handelt es sich daher um  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})(\text{solv})]^{3+}$ . Das Stromstärkeverhältnis variiert mit der Vorschubgeschwindigkeit und nimmt einen Wert von  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}| \approx 0.9$  an. Die Differenz der Spitzenpotentiale der Messkurve liegt mit  $\Delta E = 104 \text{ mV}$  außerhalb des für elektrochemisch reversible Redoxreaktionen typischen Bereichs von 60 mV bis 80 mV. Die Oxidation ist daher als elektrochemisch quasireversibel einzustufen. Die detaillierten Messwerte sind in Tabelle 2.8 wiedergegeben. Reduktionsreaktionen werden nicht beobachtet.

**Tabelle 2.8:** Stromstärkenverhältnis  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}|$ , Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  sowie  $\Delta E$  für Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (**1**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten  $v$

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$ i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}} $	$E_{1/2} / \text{mV}$	$\Delta E / \text{mV}$
<b>Oxidation</b>	200	0.90	400.5	127
	100	0.90	402	104
	50	0.88	397	92
	20	0.86	394	82
	10	0.83	392	80



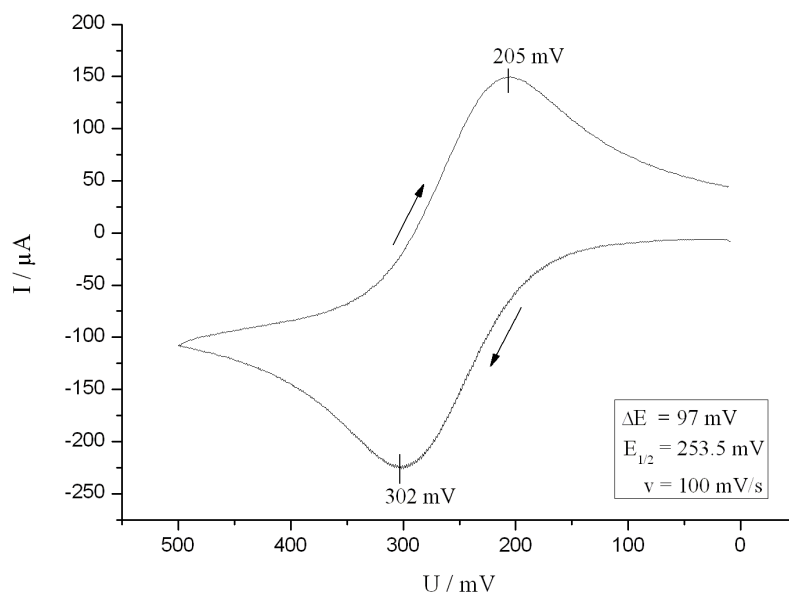
**Abbildung 2.12:** Cyclovoltammogramm für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (**1**) in Dimethylformamid



Der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (**2**) weist bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = 253.5 \text{ mV}$  vs. SCE eine Oxidation auf, die auf die  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxreaktion zurückzuführen ist. In Analogie zu Komplex **1** handelt es sich bei der oxidierten Spezies um  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})(\text{solv})]^{3+}$ . Das Stromstärkeverhältnis beträgt bei allen Vorschubgeschwindigkeiten  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}| \approx 1$ . Mit einem Wert von  $\Delta E = 97 \text{ mV}$  überschreitet die Potentialdifferenz den für elektrochemisch reversible Reaktionen typischen Bereich. Die Oxidation kann daher als quasireversibel bezeichnet werden. Auch hier werden keine Reduktionsreaktionen beobachtet. In Tabelle 2.9 sind die Messwerte zusammengefasst, das Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 2.13 dargestellt.

**Tabelle 2.9:** Stromstärkenverhältnis  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}|$ , Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  sowie  $\Delta E$  für Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (**2**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten  $v$

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$ i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}} $	$E_{1/2} / \text{mV}$	$\Delta E / \text{mV}$
<b>Oxidation</b>	200	1.04	255	122
	100	1.02	253.5	97
	50	1.00	252	84
	20	0.97	253	74
	10	0.97	250.5	71



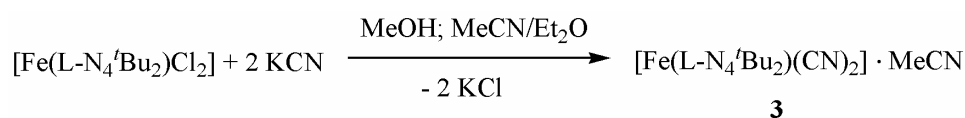
**Abbildung 2.13:** Cyclovoltammogramm für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (**2**) in Dimethylsulfoxid

## 2.2 Synthese und Charakterisierung von Komplexen mit dem makrozyklischen Liganden N,N'-Di-tert-Butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)

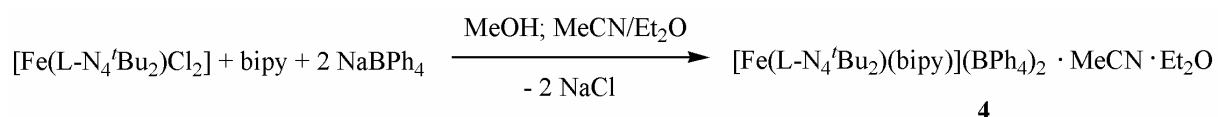
Um die Frage zu klären, ob mit dem makrozyklischen Liganden N,N'-Di-tert-Butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>) eisen(II)-haltige Spincrossover-Komplexe dargestellt werden können, wurde die Ausgangsverbindung [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] mit einer Vielzahl von Zweitliganden unterschiedlicher Ligandenfeldstärke umgesetzt. Da bisher nur high-spin-Komplexe mit diesem Makrozyklus bekannt waren, diente der Einsatz des anionischen Cyanidliganden der Untersuchung, ob überhaupt eine genügend hohe Ligandenfeldstärke erreicht werden kann, um einen low-spin Zustand zu erzeugen.

### 2.2.1 Synthese

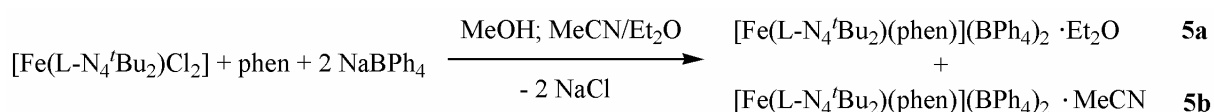
Zu einer Lösung von [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] in Methanol wurde eine methanolische Lösung von Kaliumcyanid gegeben, wobei ein Farbumschlag von gelb nach braun zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der so erhaltene braune Rückstand in Acetonitril aufgenommen. Nach Filtration wurde in die rote Lösung langsam Diethylether eindiffundiert, wodurch der Komplex [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(CN)<sub>2</sub>]·MeCN (**3**) als analysenreine, braune Nadeln in einer Ausbeute von 59 % kristallisierte.



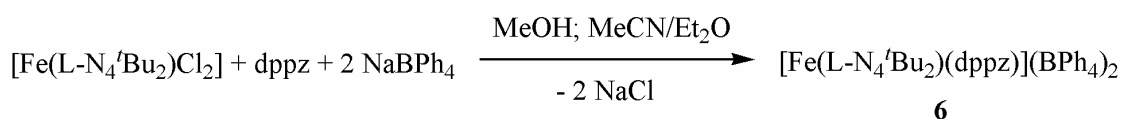
Bei der Umsetzung von [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] mit 2,2'-Bipyridin (bipy) in Methanol konnte ein Farbwechsel von gelb nach tiefrot beobachtet werden. Nach Zugabe einer methanolischen Lösung von Natriumtetraphenylborat bildete sich ein roter, feinpulvriger Niederschlag, der abgetrennt und in Acetonitril aufgenommen wurde. Langsames Eindiffundieren von Diethylether in diese Lösung lieferte den Komplex [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bipy)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN·Et<sub>2</sub>O (**4**) in Form roter, analysenreiner Kristalle (Ausbeute: 68 %).



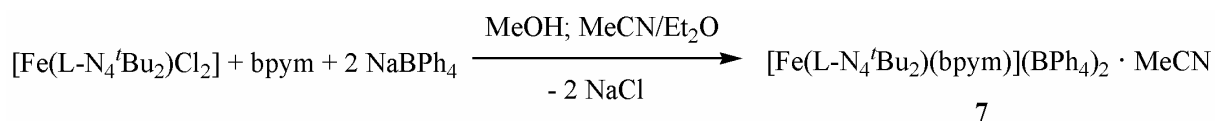
In analoger Weise konnte durch Umsetzung von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$  mit 1,10-Phenanthrolin (phen) und Natriumtetraphenylborat in Methanol ein orangeroter Niederschlag erhalten werden, der in Acetonitril gelöst wurde. Durch langsame Diffusion von Diethylether in diese Lösung konnten zwei verschiedene Kristallarten isoliert werden: rote Prismenkristalle der Zusammensetzung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**) sowie schwarze Nadelkristalle der Zusammensetzung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**). Eine Trennung der beiden Komplexe war nur auf mechanischem Wege durch Sortieren möglich. Die Ausbeuten der jeweils analysenreinen Komplexe variierten zwischen 17 % und 56 % für **5a** und zwischen 23 % und 48 % für **5b**.



Der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (**6**) konnte dargestellt werden, indem methanolische Lösungen von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ , Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppz) und Natriumtetraphenylborat zur Reaktion gebracht wurden. Der erhaltene rote Niederschlag wurde in Acetonitril gelöst. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether konnte **6** in Form rotschwarzer, analysenreiner Kristalle in einer Ausbeute von 52 % erhalten werden.



Die Reaktion von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$  mit 2,2'-Bipyrimidin (bpym) und Natriumtetraphenylborat in Methanol ergab einen dunkelroten, mikrokristallinen Niederschlag, der in Acetonitril aufgenommen wurde. Durch eine anschließende Etherdiffusion konnte der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7**) als dunkelrote, analysenreine Kristalle in einer Ausbeute von 55 % isoliert werden.

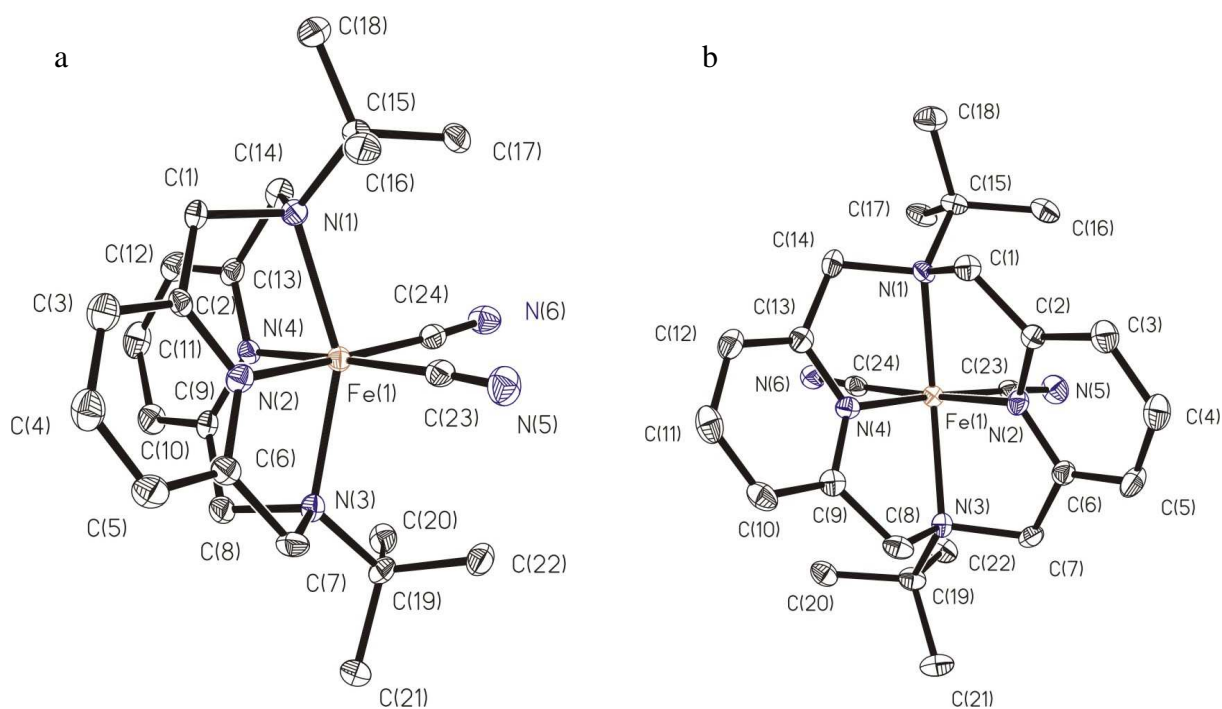


### 2.2.2 Strukturelle Eigenschaften

Die durch die oben beschriebenen Etherdiffusionen erhaltenen Einkristalle der Verbindungen **3**, **4**, **5a**, **5b**, **6** und **7** waren für Röntgenstrukturanalysen tauglich. Die Messungen erfolgten jeweils bei verschiedenen Temperaturen. Perspektivische Ansichten der Komplexkationen sind in den Abbildungen 2.14 bis 2.18 gezeigt. Die Strukturen der Komplexe werden im Folgenden genauer beschrieben.

In allen Komplexen weist das Eisen(II)-Ion eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung auf. Der Ligand L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> stellt dabei jeweils vier Stickstoffdonoratome zur Koordination zur Verfügung. Die aus der kleinen Ringgröße resultierende typische Faltung entlang der N<sub>Amin</sub>-N<sub>Amin</sub>-Achse bewirkt, dass die beiden verbleibenden Koordinationsstellen *cis*-ständig angeordnet sind. Die Pyridin-Stickstoffatome des Makrozyklus besetzen zwei ebenfalls *cis*-ständige Koordinationsstellen in der äquatorialen Ebene, während die Amin-Stickstoffatome die axialen Positionen einnehmen. Die *tert*-Butylsubstituenten sind dabei ober- und unterhalb der vom Makrozyklus freigelassenen *cis*-Koordinationsstellen lokalisiert. Die sterische Wechselwirkung mit den dort angeordneten Co-Liganden (Cyanid-Anion, 2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin, Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin bzw. 2,2'-Bipyrimidin) führt zu einer starken Verdrillung des Pyridinophangerüsts.

Die kleinste Struktureinheit des low-spin Komplexes [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(CN)<sub>2</sub>]-MeCN (**3**) besteht aus drei kristallographisch unabhängigen Molekülen. Pro Komplexmolekül ist ein Molekül Acetonitril ins Kristallgitter eingebaut. Abbildung 2.14 a zeigt die perspektivische Ansicht eines der drei unabhängigen Komplexe. Die oben erwähnte Verdrillung des makrozyklischen Liganden ist in Abbildung 2.14 b deutlich zu erkennen. Der Grad der Verdrillung wird durch den Winkel zwischen der äquatorialen Ebene und der Ebene der Pyridinringe des makrozyklischen Liganden beschrieben. Im Idealfall, das heißt ohne Verdrillung, beträgt dieser Winkel 90°. In Komplex **3** hingegen werden für die drei unabhängigen Komplexmoleküle Winkel zwischen 71.5° und 74.3° gefunden. Die große Abweichung vom Idealwert spiegelt die deutliche Verdrillung des Ligandgerüsts wider.



**Abbildung 2.14:** a) Perspektivische Ansicht des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]$  in **3** bei  $T = 150 \text{ K}$   
 b) Sicht entlang der  $\text{FeN}_{\text{py}2}$ -Ebene

In Tabelle 2.10 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel für den Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$  (**3**) aufgelistet.

Die Eisenionen liegen mit einer mittleren Abweichung von maximal  $0.006 \text{ \AA}$  in den von den jeweiligen Pyridinstickstoff- und Kohlenstoffdonoratomen aufgespannten Ebenen. Die  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel weichen mit Werten zwischen  $153.2^\circ$  und  $153.8^\circ$  deutlich vom idealen Oktaederwinkel ab, wohingegen alle Winkel in der äquatorialen Ebene näherungsweise den Oktaederwerten von  $90^\circ$  entsprechen. Die Cyanid-Anionen sind bezüglich der Eisen(II)-Ionen jeweils annähernd linear angeordnet: die N-C-Fe-Winkel betragen zwischen  $176.5^\circ$  und  $178.3^\circ$ . Der Vergleich der Fe-N-Bindungslängen mit denen bereits bekannter high-spin Eisen(II)-Komplexe, die diesen Makrozyklus beinhalten, zeigt, dass  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$  (**3**) im low-spin Zustand vorliegt (vgl. Tabelle 2.11). Sowohl die Fe- $\text{N}_{\text{Amin}}$ - als auch die Fe- $\text{N}_{\text{Pyridin}}$ -Abstände sind mit durchschnittlich  $2.172 \text{ \AA} \pm 0.008 \text{ \AA}$  bzw.  $1.914 \text{ \AA} \pm 0.006 \text{ \AA}$  gegenüber den entsprechenden Bindungslängen in den high-spin Komplexen drastisch verkürzt. <sup>[30, 40]</sup> Die Messung der Kristallstruktur bei Raumtemperatur war in diesem Fall nicht möglich, da sich die Kristalle unter diesen Bedingungen spalteten und nicht mehr für eine Messung tauglich waren. Jedoch zeigten weitere analytische Untersuchungen, auf die später noch genauer eingegangen wird, dass der Komplex in Lösung bei Raumtemperatur ebenfalls im low-spin Zustand vorliegt.

**Tabelle 2.10: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]\cdot\text{MeCN}$  (3) bei T = 150 K**

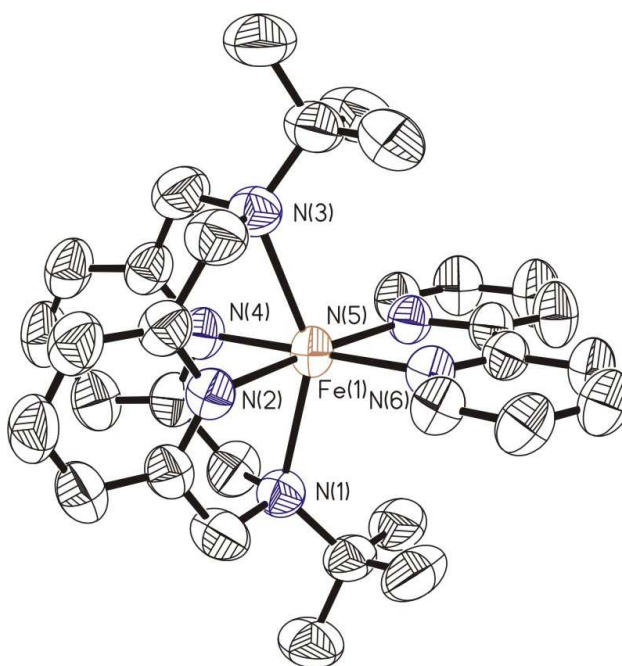
Komplexmolekül 1		Komplexmolekül 2		Komplexmolekül 3	
Fe(1)-N(1)	2.173 (2)	Fe(2)-N(7)	2.168 (2)	Fe(3)-N(13)	2.168 (2)
Fe(1)-N(2)	1.917 (2)	Fe(2)-N(8)	1.910 (2)	Fe(3)-N(14)	1.915 (2)
Fe(1)-N(3)	2.170 (2)	Fe(2)-N(9)	2.173 (2)	Fe(3)-N(15)	2.180 (2)
Fe(1)-N(4)	1.917 (2)	Fe(2)-N(10)	1.908 (2)	Fe(3)-N(16)	1.919 (2)
Fe(1)-C(23)	1.939 (3)	Fe(2)-C(47)	1.937 (3)	Fe(3)-C(71)	1.935 (3)
Fe(1)-C(24)	1.939 (3)	Fe(2)-C(48)	1.929 (3)	Fe(3)-C(72)	1.946 (3)
N(1)-Fe(1)-N(2)	82.18 (9)	N(7)-Fe(2)-N(8)	82.91 (10)	N(13)-Fe(3)-N(14)	82.33 (10)
N(1)-Fe(1)-N(3)	153.19 (9)	N(7)-Fe(2)-N(9)	153.81 (9)	N(13)-Fe(3)-N(15)	153.52 (8)
N(1)-Fe(1)-N(4)	78.92 (9)	N(7)-Fe(2)-N(10)	79.16 (9)	N(13)-Fe(3)-N(16)	78.85 (9)
N(1)-Fe(1)-C(23)	103.69 (10)	N(7)-Fe(2)-C(47)	102.48 (10)	N(13)-Fe(3)-C(71)	103.24 (10)
N(1)-Fe(1)-C(24)	95.99 (11)	N(7)-Fe(2)-C(48)	95.01 (11)	N(13)-Fe(3)-C(72)	95.12 (10)
N(2)-Fe(1)-N(3)	79.05 (10)	N(8)-Fe(2)-N(9)	79.11 (10)	N(14)-Fe(3)-N(15)	79.06 (10)
N(2)-Fe(1)-N(4)	91.12 (9)	N(8)-Fe(2)-N(10)	91.36 (10)	N(14)-Fe(3)-N(16)	90.84 (9)
N(2)-Fe(1)-C(23)	89.86 (11)	N(8)-Fe(2)-C(47)	90.08 (11)	N(14)-Fe(3)-C(71)	89.49 (11)
N(2)-Fe(1)-C(24)	177.51 (11)	N(8)-Fe(2)-C(48)	177.81 (12)	N(14)-Fe(3)-C(72)	177.05 (11)
N(3)-Fe(1)-N(4)	82.47 (9)	N(9)-Fe(2)-N(10)	82.37 (9)	N(15)-Fe(3)-N(16)	82.74 (9)
N(3)-Fe(1)-C(23)	95.28 (10)	N(9)-Fe(2)-C(47)	96.47 (10)	N(15)-Fe(3)-C(71)	95.30 (10)
N(3)-Fe(1)-C(24)	103.23 (1)	N(9)-Fe(2)-C(48)	103.08 (11)	N(15)-Fe(3)-C(72)	103.83 (11)
N(4)-Fe(1)-C(23)	177.32 (11)	N(10)-Fe(2)-C(47)	177.94 (11)	N(16)-Fe(3)-C(71)	177.91 (11)
N(4)-Fe(1)-C(24)	90.18 (10)	N(10)-Fe(2)-C(48)	88.92 (11)	N(16)-Fe(3)-C(72)	90.13 (10)
C(23)-Fe(1)-C(24)	88.93 (12)	C(47)-Fe(2)-C(48)	89.69 (12)	C(71)-Fe(3)-C(72)	89.64 (11)
N(5)-C(23)-Fe(1)	177.4 (3)	N(11)-C(47)-Fe(2)	178.3 (3)	N(17)-C(71)-Fe(3)	177.3 (3)
N(6)-C(24)-Fe(1)	177.0 (3)	N(12)-C(48)-Fe(2)	176.5 (3)	N(18)-C(72)-Fe(3)	176.5 (3)

**Tabelle 2.11: Vergleich der Fe-N-Bindungslängen (Å) von  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]\cdot\text{MeCN}$  (3) mit analogen high-spin Komplexen**

Verbindung	Fe-N <sub>Py</sub>	Fe-N <sub>Amin</sub>
$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]\cdot\text{MeCN}$ (3); T = 150 K	$1.914 \pm 0.006$	$2.172 \pm 0.008$
$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$ ; T = 153 K <sup>[30]</sup>	$2.137 \pm 0.008$	$2.403 \pm 0.023$
$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ <sup>[40]</sup>	$2.143 \pm 0.004$	$2.449 \pm 0.005$

Während das Eisenion in  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]\cdot\text{MeCN}$  (**3**) von vier Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen umgeben ist, weisen die Spincrossover-Komplexe **4**, **5a**, **5b**, **6** und **7** die für Spinübergangs-Verbindungen typische  $\text{FeN}_6$ -Koordinationsumgebung auf <sup>[11, 18]</sup>.

In Abbildung 2.15 ist eine perspektivische Ansicht des Komplexkations in der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2\cdot\text{MeCN}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  (**4**) wiedergegeben. Das Eisen(II)-Ion liegt bei Raumtemperatur innerhalb von  $0.026 \text{ \AA}$  in der durch die vier äquatorialen Stickstoffdonoratome aufgespannten Ebene. Der Verdrillungswinkel beträgt  $83.7^\circ$ . Der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel weicht mit  $147.5^\circ$  deutlich vom idealen Oktaederwinkel ab. Auch die äquatorialen Winkel zeigen merkbare Unterschiede zu den oktaedrischen Werten: die  $\text{N}_{\text{Py}}\text{-Fe-N}_{\text{Py}}$ - und  $\text{N}_{\text{Bipy}}\text{-Fe-N}_{\text{Bipy}}$ -Winkel sind mit  $78.7^\circ$  bzw.  $77.2^\circ$  verkleinert, die beiden  $\text{N}_{\text{Py}}\text{-Fe-N}_{\text{Bipy}}$ -Winkel mit Werten von  $100.9^\circ$  bzw.  $103.2^\circ$  aufgeweitet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für Komplex **4** sind in Tabelle 2.12 aufgelistet.



**Abbildung 2.15:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})]^{2+}$  in **4** bei  $T = 293 \text{ K}$

Die Betrachtung der Fe-N-Bindungslängen (vgl. Tabelle 2.12) zeigt, dass es sich bei Verbindung **4** bei Raumtemperatur um einen high-spin Komplex handelt. Der Fe- $\text{N}_{\text{Py}}$ -Abstand liegt mit  $2.107 \pm 0.002 \text{ \AA}$  im typischen Fe-N-Bindungslängenbereich für sechsfach koordinierte high-spin Eisen(II)-Komplexe. Auch der Fe- $\text{N}_{\text{Amin}}$ -Abstand weist mit einer Länge von  $2.409 \pm 0.008 \text{ \AA}$  auf einen high-spin Zustand bei Raumtemperatur hin. <sup>[30, 40-51]</sup>

**Tabelle 2.12: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in****[Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bipy)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN·Et<sub>2</sub>O (**4**)**

	<b>T = 113 K</b>	<b>T = 293 K</b>
Fe(1) - N(1)	2.220 (3)	2.401 (2)
Fe(1) - N(2)	1.934 (2)	2.108 (2)
Fe(1) - N(3)	2.244 (3)	2.417 (2)
Fe(1) - N(4)	1.929 (3)	2.105 (2)
Fe(1) - N(5)	1.968 (2)	2.131 (2)
Fe(1) - N(6)	1.965 (2)	2.116 (2)
N(1) - Fe(1) - N(2)	83.08 (10)	78.11 (7)
N(1) - Fe(1) - N(3)	158.74 (9)	147.51 (7)
N(1) - Fe(1) - N(4)	81.64 (10)	77.64 (7)
N(1) - Fe(1) - N(5)	95.26 (10)	99.51 (7)
N(1) - Fe(1) - N(6)	98.58 (10)	102.30 (7)
N(2) - Fe(1) - N(3)	81.08 (11)	77.04 (7)
N(2) - Fe(1) - N(4)	82.16 (10)	78.71 (8)
N(2) - Fe(1) - N(5)	178.26 (12)	176.64 (7)
N(2) - Fe(1) - N(6)	97.48 (10)	100.89 (7)
N(3) - Fe(1) - N(4)	82.23 (11)	77.25 (8)
N(3) - Fe(1) - N(5)	100.66 (11)	106.03 (7)
N(3) - Fe(1) - N(6)	97.47 (11)	102.67 (7)
N(4) - Fe(1) - N(5)	98.15 (10)	103.18 (7)
N(4) - Fe(1) - N(6)	179.56 (11)	179.59 (8)
N(5) - Fe(1) - N(6)	82.21 (10)	77.22 (7)
N(5) - C(27) - C(28)	114.0 (2)	115.7 (2)
N(6) - C(28) - C(27)	114.6 (3)	115.9 (2)

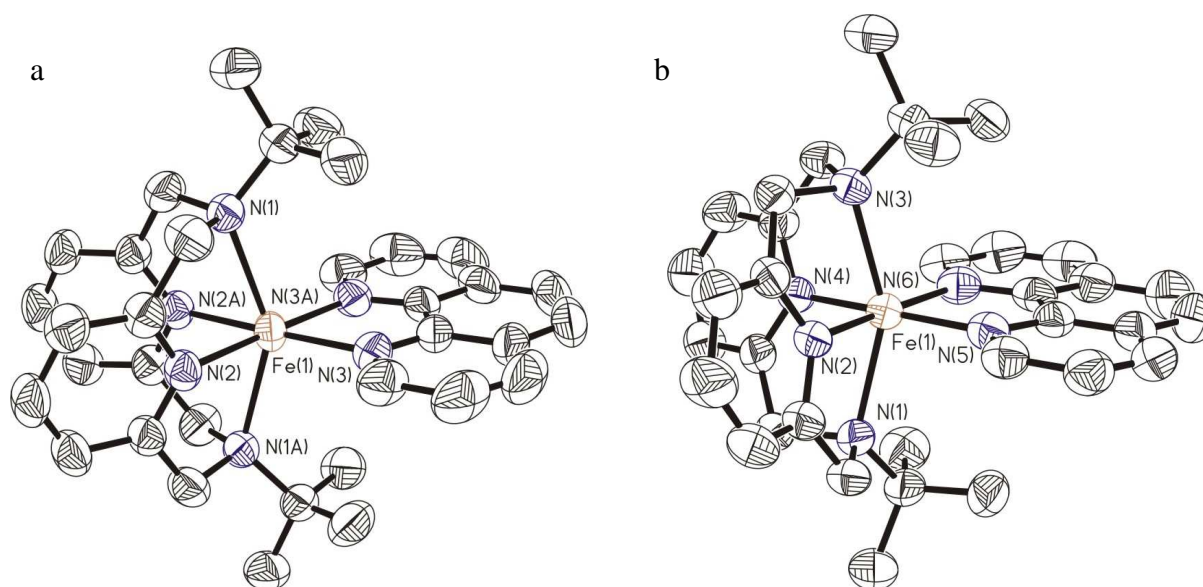
Bei 113 K hingegen sind die Bindungslängen im Vergleich zur Messung bei T = 293 K deutlich kleiner. Der Fe-N<sub>Amin</sub>-Abstand beträgt jetzt nur noch  $2.232 \pm 0.012$  Å, der Fe-N<sub>Py</sub>-Abstand ist deutlich unter 2 Å gesunken und beträgt durchschnittlich  $1.932 \pm 0.003$  Å. Auch die Fe-N<sub>Bipy</sub>-Bindungslängen haben signifikant von  $2.124 \pm 0.008$  Å auf  $1.967 \pm 0.002$  Å abgenommen. Diese Kontraktion weist auf einen Spincrossover für den Komplex [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bipy)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN·Et<sub>2</sub>O (**4**) hin. Allerdings zeigt sich, dass die Verkürzung der Bindungslängen um durchschnittlich 0.170 Å unterhalb der erwarteten



Abnahme von 0.2 Å beim Übergang vom high-spin in den low-spin Zustand liegt <sup>[11, 13-16]</sup>. Dies spricht dafür, dass der Spinübergang bei T = 113 K noch nicht vollständig ist.

Hinsichtlich der Bindungswinkel zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei Raumtemperatur: sowohl der axiale N<sub>Amin</sub>-Fe-N<sub>Amin</sub>-Winkel (158.7 °) als auch die äquatorialen Winkel weichen von den Idealwerten eines Oktaeders ab, wenngleich nicht so ausgeprägt wie bei T = 293 K. Dies ist auf die verkürzten Fe-N-Bindungslängen zurückzuführen, wodurch sich die Winkel tendenziell der Oktaedergeometrie annähern. Der Verdrillungswinkel ist mit 83.4° nahezu unverändert. Erwähnenswert ist noch, dass beim Spinübergang der Abstand der beiden Stickstoffatome im Bipyridin-Liganden von 2.651 Å auf 2.585 Å abnimmt, während gleichzeitig der Abstand der beiden Kohlenstoffatome auf der anderen Seite der C-C-Brücke von 2.964 Å auf 2.999 Å zunimmt. Das bedeutet, dass die beiden Pyridin-Ringe des Bipyridin-Liganden sich im Falle des low-spin Komplexes stärker in Richtung zum Eisen(II)-Ion krümmen und die entsprechenden N<sub>Bipy</sub>-C<sub>Brücke</sub>-C<sub>Brücke</sub>-Winkel kleiner werden (vgl. Tabelle 2.12)

In Abbildung 2.16 sind die Komplexkationen in den beiden analogen Verbindungen [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(phen)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O (**5a**) und [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(phen)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN (**5b**) gezeigt.



**Abbildung 2.16:** a) Perspektivische Ansicht des Komplexkations [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(phen)]<sup>2+</sup> in **5a** bei T= 293 K  
b) Perspektivische Ansicht des Komplexkations [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(phen)]<sup>2+</sup> in **5b** bei T= 293 K

Obwohl sich die beiden Komplexe **5a** und **5b** rein formal lediglich durch das im Kristallgitter eingebaute Lösungsmittelmolekül unterscheiden, zeigen sie doch gravierende strukturelle Unterschiede.

Der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**) weist im Gegensatz zu Verbindung **5b** eine kristallographisch bedingte  $C_2$ -Symmetrie auf, das Kristallsystem ist orthorhombisch. Das Eisen(II)-Ion ist wiederum verzerrt oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen umgeben, wobei sowohl die axialen als auch die äquatorialen Bindungswinkel von den oktaedrischen Idealwerten abweichen ( $N_{\text{Amin}}\text{-Fe-}N_{\text{Amin}}$ -Winkel:  $159.1^\circ$  bei  $T = 113\text{ K}$  bzw.  $148.0^\circ$  bei  $T = 293\text{ K}$ ). Das Eisenion liegt aufgrund der  $C_2$ -Symmetrie exakt in der durch die vier äquatorialen Stickstoffdonoratome aufgespannten Ebene.

In Tabelle 2.13 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Komplex **5a** wiedergegeben.

**Tabelle 2.13:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) in

$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**)

	T = 113 K	T = 293 K
Fe(1) - N(1)	2.221 (1)	2.397 (1)
Fe(1) - N(2)	1.923 (1)	2.114 (1)
Fe(1) - N(3)	1.963 (1)	2.140 (1)
N(1) - Fe(1) - N(2)	82.17 (5)	77.99 (4)
N(1) - Fe(1) - N(1A)	159.05 (6)	147.94 (6)
N(1) - Fe(1) - N(2A)	82.11 (5)	77.43 (4)
N(1) - Fe(1) - N(3)	96.81 (5)	101.55 (4)
N(1) - Fe(1) - N(3A)	98.84 (5)	103.31 (4)
N(2) - Fe(1) - N(1A)	82.11 (5)	77.43 (4)
N(2) - Fe(1) - N(2A)	82.44 (7)	79.15 (6)
N(2) - Fe(1) - N(3)	97.25 (5)	101.65 (4)
N(2) - Fe(1) - N(3A)	178.90 (5)	178.58 (4)
N(1A) - Fe(1) - N(3)	98.83 (5)	103.31 (4)
N(3) - Fe(1) - N(3A)	83.09 (7)	77.58 (6)
N(3) - C(16) - C(16A)	115.77 (8)	117.69 (8)

Die Betrachtung der Fe-N-Bindungslängen lässt darauf schließen, dass Komplex **5a** bei Raumtemperatur im high-spin Zustand und bei  $T = 113\text{ K}$  im low-spin Zustand vorliegt. Während bei  $T = 293\text{ K}$  die Fe- $N_{\text{Amin}}$ - und die Fe- $N_{\text{Py}}$ -Abstände mit  $2.397\text{ Å}$  bzw.  $2.114\text{ Å}$

eindeutig im Bereich eines high-spin Eisen(II)-Komplexes liegen <sup>[30, 40-51]</sup>, weisen die signifikant kürzeren Bindungslängen bei  $T = 113\text{ K}$  mit Werten von  $2.221\text{ Å}$  ( $\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$ ) bzw.  $1.923\text{ Å}$  ( $\text{Fe-N}_{\text{Py}}$ ) auf einen low-spin Komplex hin. Auch die  $\text{Fe-N}_{\text{Phen}}$ -Abstände verkürzen sich auffällig von  $2.140\text{ Å}$  bei Raumtemperatur auf  $1.963\text{ Å}$  bei  $T = 113\text{ K}$ , was ebenfalls für einen Spinübergang spricht. Der Verdrillungswinkel nimmt von  $85.2^\circ$  ( $T = 293\text{ K}$ ) auf  $84.2^\circ$  ( $T = 113\text{ K}$ ) ab.

In Analogie zu Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**4**) wird beobachtet, dass innerhalb des fünfgliedrigen Chelattrings die Winkel an der C-C-Bindung des Phenanthrolin-Liganden beim Übergang vom high-spin in den low-spin Zustand abnehmen, das heißt, die Pyridineinheiten des Phenanthrolin-Liganden sind stärker in Richtung zum Eisenion gekrümmt. Der  $\text{N}_{\text{Phen}}\text{-N}_{\text{Phen}}$ -Abstand nimmt von  $2.604\text{ Å}$  bei  $T = 293\text{ K}$  auf  $2.604\text{ Å}$  bei  $T = 113\text{ K}$  ab. Des Weiteren sind die Abweichungen der Bindungswinkel am Eisenion von idealen oktaedrischen Werte bei  $T = 113\text{ K}$  im Vergleich zur Struktur bei Raumtemperatur geringer.

Anders als bei **5a** weist das Komplexkation in  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**) keine kristallographisch bedingten Symmetrieelemente auf. Das Kristallsystem ist monoklin. Der Grad der Verdrillung ist mit Winkeln von  $73.6^\circ$  bei  $T = 113\text{ K}$  und  $74.3^\circ$  bei  $T = 293\text{ K}$  deutlich stärker als im analogen Komplex **5a**. Die mittlere Abweichung des Eisen(II)-Ions aus der äquatorialen Ebene beträgt bei Raumtemperatur  $0.013\text{ Å}$ . Die Bindungswinkel weichen auch hier von den Idealwerten eines Oktaeders ab ( $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel:  $154.2^\circ$  bei  $T = 113\text{ K}$  bzw.  $152.4^\circ$  bei  $T = 293\text{ K}$ ). In Tabelle 2.14 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

Der Vergleich der Fe-N-Bindungslängen mit den Daten analoger Eisen(II)-Komplexe bzw. Komplexfragmente weist Verbindung **5b** bei  $T = 113\text{ K}$  als low-spin Komplex aus. Die  $\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$ - und  $\text{Fe-N}_{\text{Py}}$ -Abstände sind mit Werten von  $2.196 \pm 0.015\text{ Å}$  bzw.  $1.908 \pm 0.001\text{ Å}$  mit denen des low-spin Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$  (**3**) vergleichbar (vgl. Tabellen 2.10 und 2.11) und liegen darüber hinaus in derselben Größenordnung wie bei der low-spin Form von Komplex **5a**. Die  $\text{Fe-N}_{\text{Phen}}$ -Bindungslängen betragen  $1.994 \pm 0.003\text{ Å}$  und sind gegenüber den entsprechenden Bindungslängen in **5a** (bei  $T = 113\text{ K}$ ) nur geringfügig größer. Bei  $T = 293\text{ K}$  ist eine deutliche Vergrößerung der Bindungslängen zu beobachten, die aber für einen vollständigen Übergang zu einem high-spin Komplex zu gering ausfällt. Mit  $\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Abständen von  $2.224 \pm 0.019\text{ Å}$  und  $\text{Fe-N}_{\text{Py}}$ -Abständen von  $1.922 \pm 0.002\text{ Å}$  sind die Werte kleiner, als es für einen high-spin Eisen(II)-Komplex mit dem Liganden  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$

zu erwarten wäre. <sup>[30, 40-51]</sup> Auch die Fe-N<sub>Phen</sub>-Bindungslängen haben sich nur unwesentlich auf  $2.006 \pm 0.003 \text{ \AA}$  vergrößert. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**) bei Raumtemperatur noch nicht vollständig in den high-spin Zustand übergegangen ist, aber auch nicht mehr im low-spin Zustand vorliegt.

**Tabelle 2.14:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in

$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**)

	T = 113 K	T = 293 K
Fe(1) - N(1)	2.210 (2)	2.243 (2)
Fe(1) - N(2)	1.907 (2)	1.920 (1)
Fe(1) - N(3)	2.181 (2)	2.205 (1)
Fe(1) - N(4)	1.908 (2)	1.924 (2)
Fe(1) - N(5)	1.991 (2)	2.008 (2)
Fe(1) - N(6)	1.997 (2)	2.003 (2)
N(1) - Fe(1) - N(2)	79.34 (9)	78.34 (6)
N(1) - Fe(1) - N(3)	154.17 (7)	152.44 (5)
N(1) - Fe(1) - N(4)	82.48 (8)	81.65 (6)
N(1) - Fe(1) - N(5)	96.65 (8)	97.40 (6)
N(1) - Fe(1) - N(6)	102.11 (10)	102.54 (6)
N(2) - Fe(1) - N(3)	82.98 (9)	82.58 (6)
N(2) - Fe(1) - N(4)	91.66 (9)	90.40 (6)
N(2) - Fe(1) - N(5)	93.50 (9)	94.35 (6)
N(2) - Fe(1) - N(6)	175.34 (9)	176.07 (7)
N(3) - Fe(1) - N(4)	79.35 (8)	78.77 (6)
N(3) - Fe(1) - N(5)	103.12 (8)	103.74 (6)
N(3) - Fe(1) - N(6)	97.02 (9)	97.85 (6)
N(4) - Fe(1) - N(5)	174.51 (10)	174.88 (6)
N(4) - Fe(1) - N(6)	92.92 (9)	93.52 (7)
N(5) - Fe(1) - N(6)	81.95 (9)	81.75 (6)
N(5) - C(34) - C(33)	115.9 (2)	115.6 (2)
N(6) - C(33) - C(34)	115.2 (2)	116.2 (2)

Die Fe-Fe-Abstände in **5b** nehmen Werte zwischen 12 und 14 Å an und sind um etwa 1 Å kürzer als in **5a** (13 - 15 Å). Diese kürzeren Abstände weisen auf eine scheinbar dichtere Packung der Komplexmoleküle hin, was als eine mögliche Erklärung für die Stabilisierung

des low-spin Zustands in **5b** gegenüber **5a** in Folge eines größeren Drucks des Kristallgitters gelten könnte. Auch die stärkere Verdrillung des makrozyklischen Ligandgerüsts könnte ein Resultat der dichteren Packung sein.

Tabelle 2.15 stellt die Fe-N-Abstände der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**),  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**) und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$  (**3**) noch einmal einander gegenüber.

**Tabelle 2.15:** Vergleich der Fe-N-Abstände (Å) in den Komplexen  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**),  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**) und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$  (**3**)

Verbindung	T = 113 K ( <b>5a</b> , <b>5b</b> ) / T = 150 K ( <b>3</b> )			T = 293 K		
	Fe-N <sub>Py</sub>	Fe-N <sub>Amin</sub>	Fe-N <sub>Phen</sub>	Fe-N <sub>Py</sub>	Fe-N <sub>Amin</sub>	Fe-N <sub>Phen</sub>
<b>5a</b> (Et <sub>2</sub> O-Addukt)	1.923	2.221	1.963	2.114	2.397	2.140
<b>5b</b> (MeCN-Addukt)	1.908 ± 0.001	2.196 ± 0.015	1.994 ± 0.003	1.922 ± 0.002	2.224 ± 0.019	2.006 ± 0.003
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$ ( <b>3</b> )	1.914 ± 0.006	2.172 ± 0.008	-	-	-	-

Der direkte Vergleich der beiden Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**) und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**) zeigt, welcher großen Einfluss ein nicht-kordinierendes, im Kristallgitter eingebautes Solvensmolekül auf den Spinzustand bzw. das Spinübergangsverhalten ausüben kann. Beide Verbindungen sind bei T = 113 K low-spin Komplexe. Bei Raumtemperatur aber liegt Verbindung **5a** bereits als high-spin Komplex vor, während bei Komplex **5b** der Übergang in den high-spin Zustand erst beginnt. Die Ursache hierfür sind unterschiedliche kooperative Wechselwirkungen der Solvensmoleküle im Kristall, die bei Spinübergängen im Festkörper von enormer Bedeutung sind <sup>[11, 58-62]</sup>. Im vorliegenden Fall führen diese Wechselwirkungen zu verschiedenartigen Packungseffekten, was sich in den unterschiedlichen Kristallsystemen der beiden Komplexe widerspiegelt und in einem unterschiedlichen magnetischen Verhalten resultiert. Generell sind kooperative Effekte - wie bereits erwähnt - für den Verlauf eines Spinübergangs von großer Relevanz <sup>[61, 63, 64]</sup>.

Eine andere Form der Kooperativität stellen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen dar. Dabei treten Moleküle bzw. Liganden über ein ausgedehntes aromatisches Ringsystem miteinander in Interaktion. Aufgrund der stapelartigen Anordnung der Moleküle, spricht man auch von  $\pi$ - $\pi$ -stacking.

Der in Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (**6**) enthaltene Ligand Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppz) ist bekannt für seine Fähigkeit,  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen einzugehen.<sup>[64-66]</sup> Die Röntgenstrukturanalyse ( $T = 293 \text{ K}$ ) zeigt jedoch, dass in Verbindung **6** die einzelnen Komplexkationen zu weit voneinander entfernt sind, so dass die dppz-Liganden nicht miteinander wechselwirken können. Grund dafür sind die Tetraphenylborat-Anionen, die zwischen den  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})]^{2+}$ -Fragmenten angeordnet sind und diese voneinander separieren. Eine perspektivische Ansicht des Komplexkations ist in Abbildung 2.17 gezeigt.

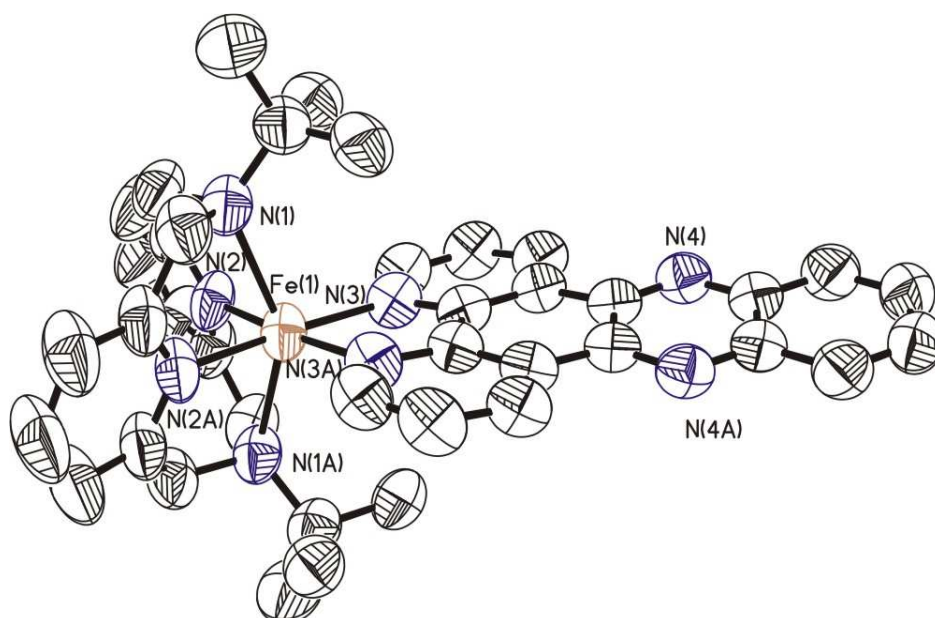


Abbildung 2.17: Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})]^{2+}$  in **6** bei  $T = 293 \text{ K}$

Das Komplexkation weist neben einer kristallographisch bedingten  $C_2$ -Symmetrie die für diesen Makrozyklus typische verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung auf. Der Verdrillungswinkel beträgt  $77.6^\circ$ . Wiederum weichen die axialen als auch die äquatorialen Bindungswinkel deutlich von den Idealwerten ab. So beträgt der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel bei Raumtemperatur  $146.2^\circ$ . Das Eisen(II)-Ion liegt aufgrund der  $C_2$ -Symmetrie exakt in der von den vier äquatorialen Stickstoffdonoratomen aufgespannten Ebene.

Die Betrachtung der Fe-N-Bindungslängen gibt Hinweise auf einen Spincrossover für den Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (**6**). Einerseits liegen die Fe- $\text{N}_{\text{Amin}}$ -Abstände sowie die Fe- $\text{N}_{\text{Py}}$ -Abstände bei  $T = 293 \text{ K}$  mit  $2.326 \text{ \AA}$  bzw.  $2.018 \text{ \AA}$  etwas unterhalb der

Erwartungswerte für einen high-spin Eisen(II)-Komplex mit dem Makrozyklus L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>. Andererseits sind sie aber auch signifikant größer als in entsprechenden Komplexen mit einem low-spin Eisen(II)-Ion <sup>[30, 40-51]</sup>. Dies weist auf einen bei Raumtemperatur noch nicht vollständig stattgefundenen Spinübergang hin, wie er bereits auch für den zuvor beschriebenen Komplex [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(phen)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN (**5b**) diskutiert wurde (vgl. Tabellen 2.14 und 2.15).

Neben der Messung bei Raumtemperatur wurde noch eine zweite Messung bei T = 150 K durchgeführt. Der dabei erhaltene Datensatz konnte allerdings aufgrund einer dreidimensionalen inkomensurablen Modulation<sup>a</sup> im Kristall nicht gelöst werden, so dass ein Vergleich der Strukturparameter bei verschiedenen Temperaturen nicht möglich ist. Magnetische Untersuchungen, auf die später eingegangen wird, zeigen aber, dass es sich bei [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(dppz)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**6**) tatsächlich um einen Spincrossover-Komplex handelt.

In Tabelle 2.16 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengefasst.

**Tabelle 2.16: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(dppz)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**6**) bei T = 293 K**

	<b>T = 293 K</b>
Fe(1) - N(1)	2.326 (2)
Fe(1) - N(2)	2.018 (2)
Fe(1) - N(3)	2.108 (2)
N(1) - Fe(1) - N(2)	79.85 (8)
N(1) - Fe(1) - N(1A)	146.24 (10)
N(1) - Fe(1) - N(2A)	76.18 (8)
N(1) - Fe(1) - N(3)	105.57 (8)
N(1) - Fe(1) - N(3A)	100.45 (8)
N(2) - Fe(1) - N(2A)	88.70 (12)
N(2) - Fe(1) - N(3)	96.42 (8)
N(2) - Fe(1) - N(3A)	174.80 (8)
N(3) - Fe(1) - N(3A)	78.48 (11)
N(3) - C(12) - C(12A)	116.43 (13)

<sup>a</sup> Unter einer inkomensurablen Modulation versteht man eine periodische Verzerrung der Atompositionen und/oder eine periodische Abweichung der Besetzungswahrscheinlichkeiten von Atomen, woraus Satelliten-Signale resultieren. Variieren die Positionen der Satelliten-Signale kontinuierlich bezüglich des reziproken Gitters der Basisstruktur, so spricht man von einer inkomensurablen Modulation. <sup>[67]</sup>

Im Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7**) ist der potentielle Brückenligand 2,2'-Bipyrimidin eingesetzt. Zwar ist aufgrund der sterisch aufwendigen *tert*-Butylsubstituenten des Makrozyklus eine Verbrückung zwischen zwei  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]^{2+}$ -Komplexfragmenten eher unwahrscheinlich, jedoch soll an dieser Stelle der Einfluss des im Vergleich zum 2,2'-Bipyridin (vgl. Verbindung **4**) stickstoffreicheren aromatischen Ringsystems auf die Eigenschaften des einkernigen Komplexes betrachtet werden. Eine perspektivische Ansicht des Komplexkations von Verbindung **7** ist in Abbildung 2.18 wiedergegeben.

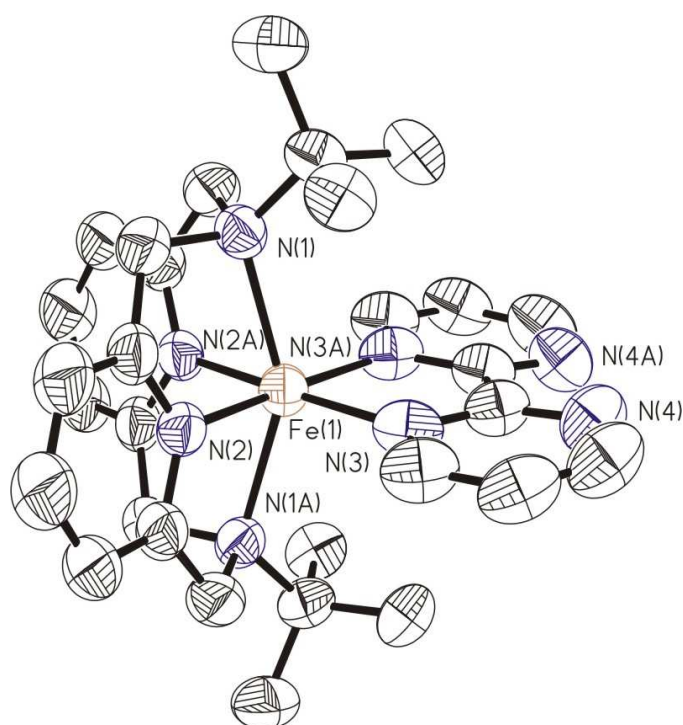


Abbildung 2.18: Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})]^{2+}$  in **7** bei  $T = 293 \text{ K}$

Wie auch bei den zuvor beschriebenen Komplexen liegt hier eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie vor. Das  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ -Fragment weist eine kristallographisch bedingte  $C_2$ -Symmetrie auf. Das Eisen(II)-Ion liegt aufgrund dieser  $C_2$ -Symmetrie exakt in der von den vier äquatorialen Stickstoffdonoratomen aufgespannten Ebene. Der Verdrillungswinkel beträgt bei  $T = 150 \text{ K}$  und auch bei  $T = 293 \text{ K}$   $78.1^\circ$ . Eine Auswahl von Bindungslängen und -winkeln ist in Tabelle 2.17 wiedergegeben.



**Tabelle 2.17: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bpym)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN (**7**)**

	<b>T = 150 K</b>	<b>T = 293 K</b>
Fe(1) - N(1)	2.191 (2)	2.261 (2)
Fe(1) - N(2)	1.901 (2)	1.955 (2)
Fe(1) - N(3)	1.982 (2)	2.036 (2)
N(1) - Fe(1) - N(2)	83.05 (9)	81.48 (7)
N(1) - Fe(1) - N(1A)	154.42 (12)	150.32 (10)
N(1) - Fe(1) - N(2A)	79.37 (9)	77.78 (7)
N(1) - Fe(1) - N(3)	102.56 (9)	104.14 (8)
N(1) - Fe(1) - N(3A)	96.77 (8)	98.51 (7)
N(2) - Fe(1) - N(2A)	92.68 (12)	90.80 (10)
N(2) - Fe(1) - N(3)	92.91 (8)	94.60 (7)
N(2) - Fe(1) - N(3A)	174.27 (9)	174.49 (8)
N(3) - Fe(1) - N(3A)	81.53 (12)	80.05 (10)
N(3) - C(12) - C(12A)	114.21 (13)	114.77 (12)

Die Betrachtung der Fe-N-Bindungslängen zeigt, dass Verbindung **7** bei T = 150 K im low-spin Zustand vorliegt. Die Fe-N<sub>Amin</sub>- und Fe-N<sub>Py</sub>-Abstände stimmen mit Werten von 2.191 Å bzw. 1.901 Å gut mit denen des low-spin Komplexes [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(CN)<sub>2</sub>]·MeCN (**3**) überein (vgl. Tabelle 2.10 und 2.11). Der N<sub>Amin</sub>-Fe-N<sub>Amin</sub>-Winkel beträgt 154.4° und liegt somit im für low-spin Komplexe typischen Wertebereich. Bei T = 293 K hingegen haben die Bindungslängen auffällig zugenommen. Dennoch liegen sowohl die Fe-N<sub>Amin</sub>-Abstände als auch die Fe-N<sub>Py</sub>-Abstände mit 2.261 Å bzw. 1.955 Å unterhalb der Erwartungswerte für einen high-spin Eisen(II)-Komplex mit dem Liganden L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>.<sup>[30, 40-51]</sup> Auch die Fe-N<sub>Bpym</sub>-Abstände haben sich leicht von 1.982 Å auf 2.036 Å vergrößert. Der N<sub>Amin</sub>-Fe-N<sub>Amin</sub>-Winkel hat auf 150.3° abgenommen. Diese Beobachtungen legen nahe, dass der Komplex [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bpym)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN (**7**) bei Raumtemperatur nicht mehr im low-spin Zustand vorliegt, aber auch noch nicht vollständig in den high-spin Zustand übergegangen ist.

Im Vergleich zu Komplex [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bipy)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN·Et<sub>2</sub>O (**4**), der einen Spinübergang unterhalb von Raumtemperatur zeigt, bewirkt der elektronenreichere Ligand 2,2'-Bipyrimidin (bpym) offenbar eine stärkere Ligandenfeldaufspaltung als 2,2'-Bipyridin (bipy) und begünstigt somit den low-spin Zustand in höherem Maß. Der Spincrossover findet also erwartungsgemäß bei höheren Temperaturen (T > 293 K) statt als in **4**. Allerdings darf der Einfluss des im Kristall eingebauten Lösungsmittels nicht unterschätzt werden.

In Tabelle 2.18 sind die Fe-N-Bindungslängen sowie die  $N_{\text{Amin}}\text{-Fe-}N_{\text{Amin}}$ - und Verdrillungswinkel der Komplexe **3**, **4**, **5a**, **5b**, **6** und **7** noch einmal vergleichend gegenübergestellt.

**Tabelle 2.18: Vergleich der Fe-N-Abstände (Å), der  $N_{\text{Amin}}\text{-Fe-}N_{\text{Amin}}$ - und der Verdrillungswinkel in den Komplexen **3**, **4**, **5a**, **5b**, **6** und **7** mit  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{tBu}_2)\text{Cl}_2]$ ;  $N_X$  repräsentiert dabei die Bindungslängen zum jeweiligen Co-Liganden**

Verbindung	Fe-N <sub>Py</sub>	Fe-N <sub>Amin</sub>	Fe-N <sub>X</sub>	$N_{\text{Amin}}\text{-Fe-}N_{\text{Amin}}$	Verdrillungswinkel
<b>3</b> (T = 150 K)	1.914 ± 0.006	2.172 ± 0.008	-	153.19 (9) - 153.81 (9)	71.5 - 74.3
<b>4</b> (T = 113 K)	1.932 ± 0.003	2.232 ± 0.012	1.967 ± 0.002	158.74 (9)	83.4
<b>4</b> (T = 293 K)	2.107 ± 0.002	2.409 ± 0.008	2.124 ± 0.008	147.51 (7)	83.7
<b>5a</b> (T = 113 K)	1.923	2.221	1.963	159.05 (6)	84.2
<b>5a</b> (T = 293 K)	2.114	2.397	2.140	147.94 (6)	85.2
<b>5b</b> (T = 113 K)	1.908 ± 0.001	2.196 ± 0.015	1.994 ± 0.003	154.17 (7)	73.6
<b>5b</b> (T = 293K)	1.922 ± 0.002	2.224 ± 0.019	2.006 ± 0.003	152.44 (5)	74.3
<b>6</b> (T = 293 K)	2.018	2.326	2.108	146.24 (10)	77.6
<b>7</b> (T = 150 K)	1.901	2.191	1.982	154.42 (12)	78.1
<b>7</b> (T = 293 K)	1.955	2.261	2.036	150.32 (10)	78.1
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{tBu}_2)\text{Cl}_2]$ (T = 293 K) <sup>[40]</sup>	2.143 ± 0.004	2.449 ± 0.005	-	137.01 (11)	-

Sehr gut erkennbar ist, dass die Fe-N<sub>Py</sub>- und die Fe-N<sub>Amin</sub>-Abstände bei tiefen Temperaturen alle in derselben Größenordnung liegen. Mit Ausnahme von Komplex **4** liegen alle Verbindungen als low-spin Komplexe vor. Die nur wenig größeren Bindungslängen in **4** zeigen jedoch, dass auch hier der Spinübergang bei T = 113 K nahezu abgeschlossen ist.

Der Vergleich der Bindungslängen bei Raumtemperatur mit denen der reinen high-spin Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{tBu}_2)\text{Cl}_2]$  belegt, dass die Komplexe **4** und **5a** sich im high-spin Zustand befinden, während für **5b**, **6** und **7** der Spinübergang noch nicht vollständig ist. Dies ist auch aus der jeweiligen Differenz der Fe-N-Bindungslängen bei den verschiedenen Mess-temperaturen ersichtlich, die im Falle der Verbindungen **5b**, **6** und **7** zu gering ausfällt, um von einem vollständigen Spincrossover zu sprechen.

Hinsichtlich der  $N_{\text{Amin}}\text{-Fe-}N_{\text{Amin}}$ -Winkel ist zu erkennen, dass in den low-spin Komplexen eine Streckung des Winkels gegenüber dem high-spin Zustand erfolgt. Für die low-spin Komplexe werden Werte zwischen  $153^\circ$  und  $159^\circ$  beobachtet, während die Werte für die high-spin Komplexe deutlich kleiner sind ( $137^\circ$  bis  $147^\circ$ ). Die Beispiele der Komplexe **4** und **5a** zeigen, dass sich die Verdrillungswinkel beim Spinübergang nur unwesentlich verändern und für den high-spin und den low-spin Zustand annähernd gleich groß sind. Die Verzerrung des makrozyklischen Ligandgerüsts wird also durch den Spincrossover und die damit einhergehenden Veränderungen der Metall-Ligand-Abstände kaum beeinflusst.

### 2.2.3 Spektroskopische Untersuchungen

#### IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren der Verbindungen **3**, **4**, **5a**, **5b**, **6** und **7** finden sich die für gebundene Diazapyridinophanliganden typischen Banden wieder. Der Vergleich mit dem analogen Dichloroeisen(II)-Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$  ist in Tabelle 2.19 wiedergegeben.

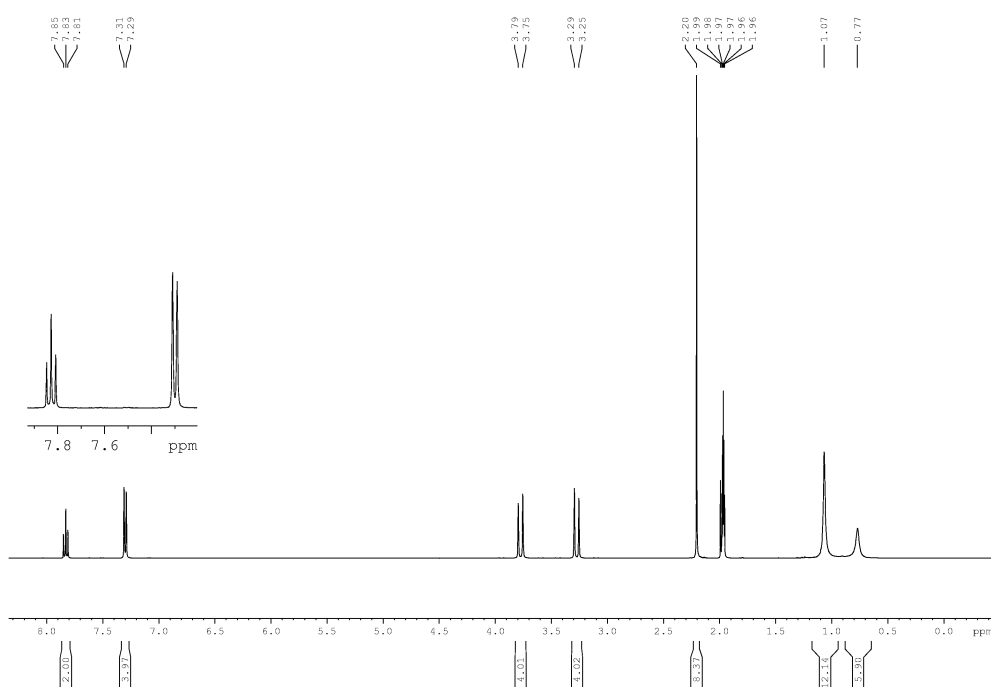
Neben diesen Banden werden für Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{CN}_2]\cdot\text{MeCN}$  (**3**) zwei starke Absorptionsbanden bei  $\nu = 2063\text{ cm}^{-1}$  bzw. bei  $\nu = 2059\text{ cm}^{-1}$  detektiert, die auf die CN-Streckschwingung der Cyanidliganden zurückzuführen sind<sup>[52]</sup>. Die Aufspaltung der Bande bestätigt die *cis*-Koordination der Cyanid-Anionen. Die Banden der Co-Liganden und des Tetraphenylborat-Anions überlagern mit denen des Makrozyklus und können nicht eindeutig zugewiesen werden.

**Tabelle 2.19:** Vergleich der IR-Daten [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Komplexe **3**, **4**, **5a**, **5b**, **6** und **7** mit  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4'\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ 

<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4'\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ <sup>[40]</sup>
3078	3054	3053	3054	3054	3054	3055
2970	2981	2981	2982	2981	2982	2980
2063						
1660						
1603	1603	1604	1602	1601	1602	1601
1577	1578	1578	1578	1578	1577	1580
		1519	1519	1494	1546	
1470	1473	1477	1477	1477	1476	1477
	1440	1452				1465
1438	1426	1425	1425	1425	1427	1431
1402	1403	1405	1404	1403	1402	1404
1374	1378	1379	1378	1377	1382	1388
1261	1263	1264	1262	1262	1261	
1249						
1187	1178	1182	1176	1183	1176	1192
1156	1163	1165	1166	1163	1163	1162
	1031	1031	1032	1031	1032	1032
848	844	848	844	845	842	
794					790	
	768					748
	734	734	734	733	735	737
715						723
	706	706	706	705	708	706
						678
	612	612	612	612	612	612

### NMR-Spektroskopie

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4'\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$  (**3**) (siehe Abbildung 2.19) zeigt, dass der Komplex in Lösung als diamagnetische low spin-Verbindung vorliegt. Die Protonen des makrozyklischen Pyridinrings werden bei  $\delta = 7.83$  ppm (t, 2 H, 4-PyH;  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz) und bei  $\delta = 7.30$  ppm (d, 4 H, 3,5-PyH<sub>2</sub>;  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz) detektiert. Die Methylenprotonen treten als AB-System bei  $\delta = 3.77$  ppm (d, 4 H;  $^2J_{\text{HH}} = 16.3$  Hz) und bei  $\delta = 3.27$  ppm (d, 4 H;  $^2J_{\text{HH}} = 16.3$  Hz) in Resonanz. Für die Methylprotonen der *tert*-Butylsubstituenten werden zwei Singuletts bei  $\delta = 1.07$  ppm und  $\delta = 0.77$  ppm im Integrationsverhältnis 12:6 beobachtet. Darüber hinaus ist bei  $\delta = 1.99$  ppm das Signal des im Kristallgitter enthaltenen ungebundenen Acetonitrils zu erkennen.



**Abbildung 2.19:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$

Das Auftreten zweier Signale für die *tert*-Butylgruppen statt des erwarteten einen Singulett lässt sich durch die sterische Wechselwirkung dieser Substituenten erklären, die die freie Drehbarkeit der beiden Reste um die  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-C}$ -Achse verhindert (Rotationshemmung). Durch die Schaukelschwingung des Komplexes werden nur zwei der drei Methylgruppen ineinander überführt (vgl. Abbildung 2.20). Bei dieser Schaukelschwingung weist einmal das Kohlenstoffatom C(1) zum Betrachter hin, das Kohlenstoffatom C(14) vom Betrachter weg (Abbildung 2.20 links). Durch die Schaukelbewegung des Komplexes liegen die Verhältnisse genau umgekehrt (Abbildung 2.20 rechts). Die Kohlenstoffatome C(16) und C(18) bzw. C(20) und C(21) tauschen jeweils die Positionen. Die Kohlenstoffatome C(17) und C(19) bleiben oberhalb und unterhalb der cis-ständigen Cyanid-Anionen lokalisiert. Die daraus resultierende Symmetrierniedrigung führt zu unterschiedlichen chemischen Verschiebungen für die Protonen der verschiedenen Methylgruppen.

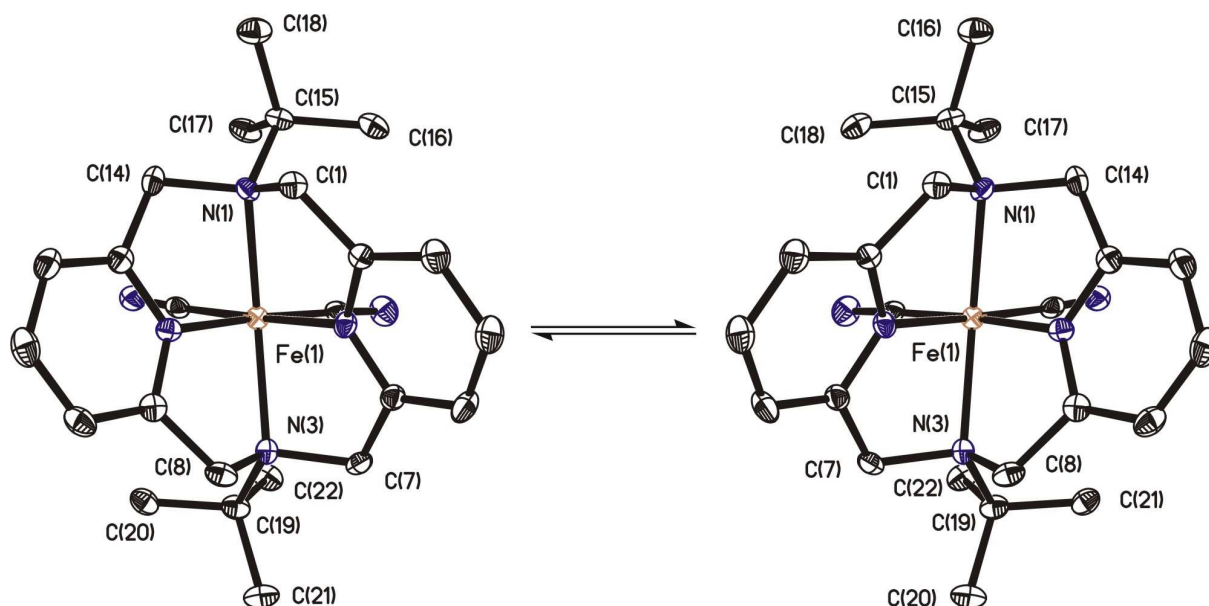


Abbildung 2.20: Schaukelschwingung des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]$  in **3**

Auch die Spincrossover-Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**4**),  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**),  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**),  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (**6**) und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7**) wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren weisen eine Vielzahl von verbreiterten Signalen auf, die auf paramagnetische Verbindungen hinweisen. In Lösung liegen also alle Komplexe im high-spin Zustand vor. Daneben finden sich in allen Spektren die Signale des diamagnetischen Tetraphenylborat-Anions wieder, wobei jeweils nur zwei von drei Signalen aufgespalten sind. Das dritte Signal ist verbreitert, was auf Fernkopplungen zurückzuführen ist. Auch die in den Kristallgittern eingebauten Lösungsmittelmoleküle können detektiert werden. Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass die Integration der Diethylether-Signale in Komplex **4** nicht zu den Integralen der Signale der Tetraphenylborat-Anionen passt. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Probenlösung zur besseren Löslichkeit erwärmt werden musste, wodurch sich ein Teil des Diethylethers verflüchtigt hat. Bezüglich des freien, nicht deuterierten Acetonitrils war eine exakte Integration aufgrund des eng danebenliegenden  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Peaks nicht möglich. Eine Übersicht der entsprechenden Daten ist in Tabelle 2.20 wiedergegeben.

Tabelle 2.20: NMR-Daten (ppm) der Komplexe 3, 4, 5a, 5b, 6 und 7; Lösungsmittel CD<sub>3</sub>CN

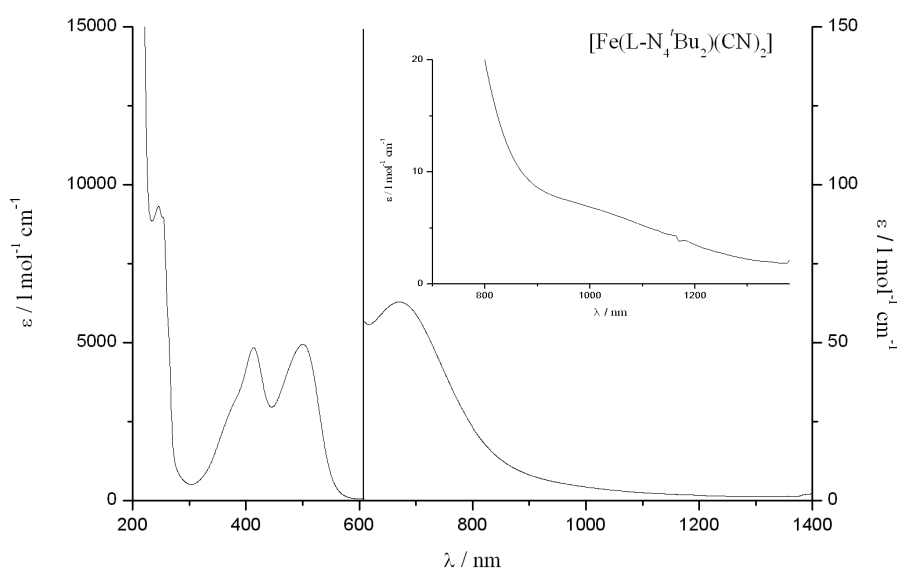
Verbindung	Chemische Verschiebung in ppm
[Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(CN) <sub>2</sub> ] $\cdot$ MeCN ( <b>3</b> )	7.83 (t, 2 H; <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.8 Hz), 7.30 (d, 4 H; <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.8 Hz), 3.77 (d, 4 H; <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 16.3 Hz), 3.27 (d, 4 H; <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 16.3 Hz), 1.07 (s, 12 H), 0.77 (s, 6 H); MeCN: 1.99 (s)
[Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(bipy)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> $\cdot$ MeCN $\cdot$ Et <sub>2</sub> O ( <b>4</b> )	82.06, 73.70, 58.65, 34.34, 15.82, 1.57, -0.52, -8.49; BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup> : 7.30 (br, 16 H), 7.00 (t, 16 H), 6.85 (t, 8 H); Diethylether: 3.45 (q, 2 H), 1.15 (t, 3 H); MeCN: 1.99 (s, H)
[Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(phen)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> $\cdot$ Et <sub>2</sub> O ( <b>5a</b> )	67.17, 55.61, 34.97, 30.03, 29.24, 4.23, -9.19; BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup> : 7.27 (br, 16 H), 6.99 (t, 16 H), 6.86 (t, 8 H); Diethylether: 3.45 (q, 4 H), 1.15 (t, 6 H)
[Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(phen)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> $\cdot$ MeCN ( <b>5b</b> )	67.17, 55.61, 34.97, 30.03, 29.24, 4.23, -9.19; BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup> : 7.27 (br, 16 H), 7.00 (t, 16 H), 6.85 (t, 8 H); MeCN: 1.99 (s)
[Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(dppz)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>6</b> )	66.88, 53.54, 34.18, 25.39, 11.21, 10.07, 0.32, -8.46; BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup> : 7.18 (br, 16 H), 6.91 (t, 16 H), 6.77 (t, 8 H)
[Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(bpym)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> $\cdot$ MeCN ( <b>7</b> )	40.74, 35.15, 20.08, 12.66, 8.95, 8.24, 7.50, -2.55; BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup> : 7.24 (br, 16 H), 6.96 (t, 16 H), 6.82 (t, 8 H); MeCN: 1.99 (s)

### UV-Vis-Spektroskopie

Alle Komplexe wurden auch mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Die Elektronenanregungsspektren wurden jeweils in Acetonitril aufgenommen und zeigen mehrere Absorptionsbanden (siehe Abbildungen 2.21 bis 2.23).

Für den Komplex [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(CN)<sub>2</sub>] $\cdot$ MeCN (**3**) wird eine schwache Bande bei  $\lambda = 672$  nm ( $\epsilon_M = 62.9$  l $\cdot$ mol<sup>-1</sup> $\cdot$ cm<sup>-1</sup>) detektiert, die dem d-d-Übergang vom <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>-Grundzustand in den angeregten <sup>1</sup>T<sub>2g</sub>-Zustand stammt. Der relativ hohe Wert des molaren Extinktionskoeffizienten lässt sich durch die Überlagerung mit den Ausläufern einer Charge-Transfer-Bande bei  $\lambda = 501$  nm erklären. Bei etwa 950 nm ( $\epsilon_M \approx 7.56$  l $\cdot$ mol<sup>-1</sup> $\cdot$ cm<sup>-1</sup>) deutet sich ein zweiter d-d-Übergang an (Übergang <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>-Grundzustand  $\rightarrow$  angeregter <sup>1</sup>T<sub>1g</sub>-Zustand). Das genaue Maximum kann jedoch nicht bestimmt werden. Die Blauverschiebung dieser Absorptionsbanden im Vergleich zum high-spin Komplex [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] ( $\lambda = 1405$  nm und  $\lambda = 852$  nm) <sup>[40]</sup> ist durch den unterschiedlichen Spinzustand des Eisen(II)-Ions zu

erklären: Im low-spin Komplex **3** liegen die  $e_g$ -Orbitale aufgrund der größeren Ligandenfeldaufspaltung energetisch höher. Die Banden bei  $\lambda = 501$  nm ( $\epsilon_M = 4950$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) und bei  $\lambda = 414$  nm ( $\epsilon_M = 4850$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) mit vorausgehender Schulter bei  $\lambda = 376$  nm ( $\epsilon_M = 3010$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) sind Charge-Transfer-Übergängen zwischen dem Eisen(II)-Ion und den Cyanid-Anionen bzw. dem Pyridinophan-liganden zuzuschreiben [30, 68]. Die intensive Bande bei  $\lambda = 246$  nm ( $\epsilon_M = 9320$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) stammt wahrscheinlich von einem Charge-Transfer- oder aber einem intra-Ligand-Elektronenübergang.



**Abbildung 2.21:** UV-Vis-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$  (**3**) in Acetonitril

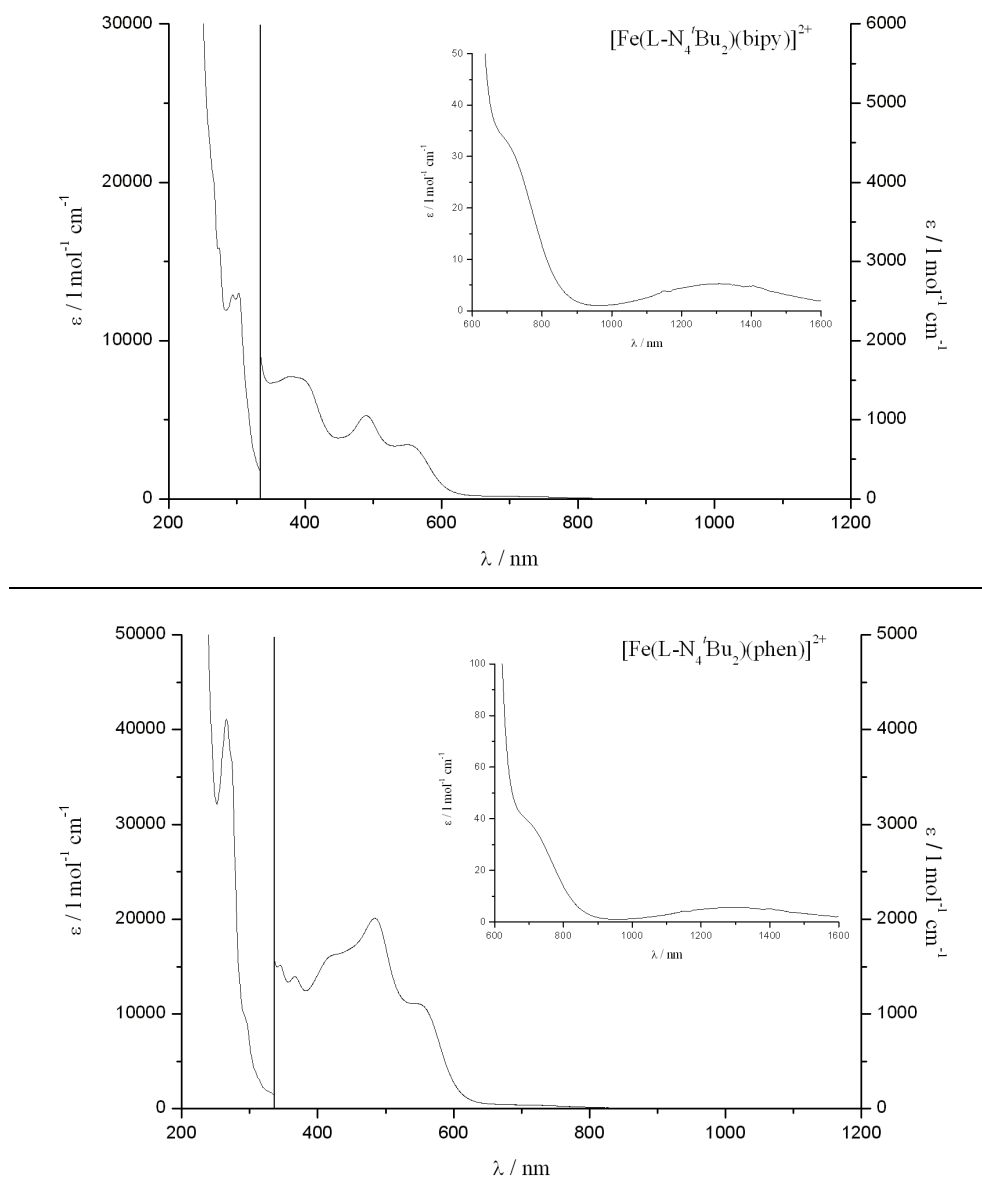
Das UV-Vis-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**4**) weist zwei d-d-Banden auf (sh;  $\lambda = 690$  nm,  $\epsilon_M = 33.7$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> und  $\lambda = 1304$  nm,  $\epsilon_M = 5.26$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>), wobei der bei kleinerer Wellenlänge gelegene Übergang von einer MLCT-Bande überlagert und somit als Schulter beobachtet wird. Der Energieunterschied zwischen beiden Übergängen beträgt  $\Delta E = 6824$  cm<sup>-1</sup> und ist deutlich größer als der für den Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{Cl})_2]$  gefundene Wert von  $\Delta E = 4620$  cm<sup>-1</sup> [40]. Dies ist auf den stärker ausgeprägten Unterschied zwischen axialer und äquatorialer Ligandenfeldstärke zurückzuführen. Das axiale Ligandenfeld ist aufgrund der elongierten Fe-N<sub>Amin</sub>-Abstände im Vergleich zum äquatorialen Ligandenfeld generell als schwächer anzusehen. Dieser Unterschied wird durch die größere Ligandenfeldstärke des 2,2'-Bipyridin-Liganden gegenüber den Chlorid-Anionen noch verstärkt, was zur größeren Separierung der d-d-Banden führt.

Das Auftreten zweier d-d-Banden für einen high-spin Eisen(II)-Komplex resultiert aus der Aufspaltung des angeregten Zustands  $^5E_g$  in einen  $^5A_{1g}$ - und einen  $^5B_{1g}$ -Zustand aufgrund der



Symmetrierniedrigung von idealisierter  $O_h$ - zu  $D_{4h}$ -Symmetrie und des Jahn-Teller-Effektes im angeregten Zustand. Zusätzlich bewirkt die Verzerrung des Ligandenrückgrats eine Abweichung von der Oktaedersymmetrie, was ebenfalls zur Aufspaltung des angeregten Zustands beiträgt.<sup>[40, 54]</sup> Außer den d-d-Übergängen werden drei Charge-Transfer-Banden bei  $\lambda = 380$  nm ( $\epsilon_M = 1550$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>), bei  $\lambda = 489$  nm ( $\epsilon_M = 1050$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) und bei  $\lambda = 550$  nm ( $\epsilon_M = 685$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) detektiert. Aufgrund der leeren, antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale des Pyridinophan- bzw. des 2,2'-Bipyridin-Liganden und der Oxidierbarkeit des Eisen(II)-Ions werden diese Banden MLCT-Übergängen zugeordnet<sup>[54, 55]</sup>. Daneben werden zwei intensive Banden bei  $\lambda = 294$  nm ( $\epsilon_M = 12900$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) und  $\lambda = 414$  nm ( $\epsilon_M = 13000$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) beobachtet, deren Ursache vermutlich  $\pi \rightarrow \pi^*$ - oder  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im Makrozyklus bzw. im Bipyridin-Liganden sind.

Erwartungsgemäß ergeben die beiden Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**) bzw.  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**) völlig identische UV-Vis-Spektren. Einer der beiden erwarteten d-d-Übergänge tritt bei  $\lambda = 686$  nm ( $\epsilon_M = 40.5$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) als Schulter der vorgelagerten MLCT-Bande in Erscheinung. Der zweite d-d-Übergang wird als Bande bei  $\lambda = 1296$  nm ( $\epsilon_M = 5.62$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) beobachtet. Somit ergibt sich eine Energiedifferenz zwischen den beiden Übergängen von  $\Delta E = 6861$  cm<sup>-1</sup>, die in derselben Größenordnung liegt wie bei Komplex **4**. Des Weiteren zeigt das Spektrum fünf Banden bei  $\lambda = 344$  nm ( $\epsilon_M = 1520$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>),  $\lambda = 366$  nm ( $\epsilon_M = 1400$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>),  $\lambda = 484$  nm ( $\epsilon_M = 2010$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) mit vorausgehender Schulter bei  $\lambda = 429$  nm (sh;  $\epsilon_M = 1630$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) und bei  $\lambda = 544$  nm ( $\epsilon_M = 1110$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>). Diese können aufgrund ihrer Lage und ihres molaren Extinktionskoeffizienten sowie wegen der leeren, antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale des Pyridinophan- bzw. des Phenanthrolin-Liganden MLCT-Übergängen zugeordnet werden.<sup>[30, 54, 55]</sup> Die sehr intensive Absorption bei  $\lambda = 266$  nm ( $\epsilon_M = 41100$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) ist auf einen intra-Ligand-Elektronenübergang des Phenanthrolin-Liganden zurückzuführen<sup>[69]</sup>.



**Abbildung 2.22: UV-Vis-Spektren der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**4**) und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**) bzw.  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**) in Acetonitril**

Im UV-Vis-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (**6**) wird ein d-d-Übergang bei  $\lambda = 1287 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{M}} = 6.78 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) beobachtet. Der zweite ist als Schulter bei  $\lambda \approx 690 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{M}} = 62.7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) schwach zu erkennen, das Maximum kann aber nicht genau lokalisiert werden. Die beiden Banden bei  $\lambda = 481 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{M}} = 1930 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und bei  $\lambda = 561 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{M}} = 1360 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) sind in Analogie zu Komplex **4** MLCT-Übergängen zwischen dem Eisen(II)-Ion und dem Dipyridophenazin-Liganden bzw. dem Makrozyklus zuzuordnen<sup>[30, 54]</sup>. Die sehr intensiven Banden bei  $\lambda = 359 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{M}} = 14100 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und bei  $\lambda = 376 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{M}} = 13600 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) stammen wahrscheinlich von  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen im Dipyridophenazin-Liganden. Die äußerst intensive Bande bei  $\lambda = 267 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{M}} = 74100 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) mit

nachfolgender Schulter bei  $\lambda = 291$  nm (sh;  $\epsilon_M = 21900$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) resultiert vermutlich aus einer intra-Ligand-Elektronenanregung in diesem Liganden. [70]

Der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7**) weist im UV-Vis-Spektrum nur eine d-d-Bande bei  $\lambda = 1268$  nm ( $\epsilon_M = 4.12$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) auf. Die drei Banden bei  $\lambda = 357$  nm ( $\epsilon_M = 1980$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>),  $\lambda = 399$  nm ( $\epsilon_M = 2760$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) und  $\lambda = 590$  nm ( $\epsilon_M = 503$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) gehen vermutlich auf MLCT-Übergänge zurück [30, 54]. Bei  $\lambda = 228$  nm ( $\epsilon_M = 64600$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) wird eine sehr intensive Bande in Form einer Schulter detektiert, die von einem Charge-Transfer- oder einem intra-Ligand-Elektronenübergang stammen könnte.

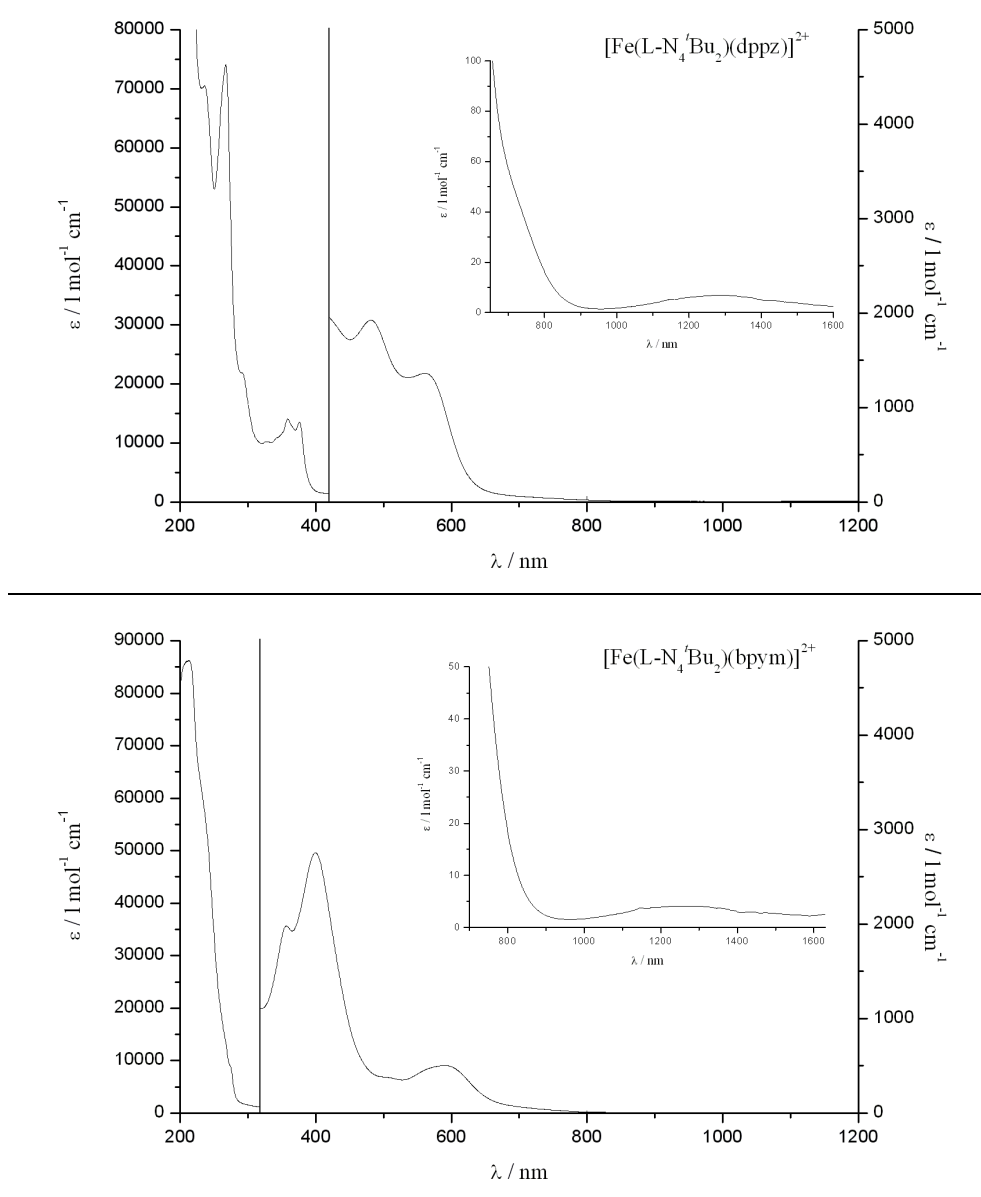


Abbildung 2.23: UV-Vis-Spektren der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (**6**) und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7**) in Acetonitril

### 2.2.4 Magnetische Untersuchungen und Mößbauer-Spektroskopie

Die magnetischen Eigenschaften der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**4**),  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**),  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**),  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (**6**) sowie  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7**) wurden jeweils mittels SQUID-Magnetometrie untersucht. Außerdem wurden von den Verbindungen Mößbauer-Spektren aufgenommen. Die Befunde der Röntgenstrukturanalyse konnten dadurch bestätigt werden. Auf eine Analyse des low-spin Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$  (**3**) wurde an dieser Stelle verzichtet.

#### SQUID-Magnetometrie

In den SQUID-Messungen werden für die Verbindungen **4**, **5a**, **5b**, **6** und **7** Spinübergänge beobachtet.

Die Betrachtung von  $\chi_M T$  als Funktion der Temperatur zeigt im Falle des Komplexes **4** einen graduellen Übergang im Temperaturbereich von 75 K bis 300 K (siehe Abbildung 2.24). Die Übergangstemperatur beträgt  $T_{1/2} = 177$  K. Das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  nimmt Werte zwischen  $0.25 \mu_B$  ( $T < 50$  K) und  $5.75 \mu_B$  ( $T = 300$  K) an. Der für eine high-spin Eisen(II)-Verbindung recht hohe Wert des magnetischen Moments bei Raumtemperatur lässt auf einen großen Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung schließen (spin-only-Wert:  $\mu = 4.90 \mu_B$ ). Aus den Messungen wird außerdem ersichtlich, dass - wie bereits in der Röntgenstrukturanalyse erwähnt wurde - der Spincrossover bei  $T = 113$  K noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

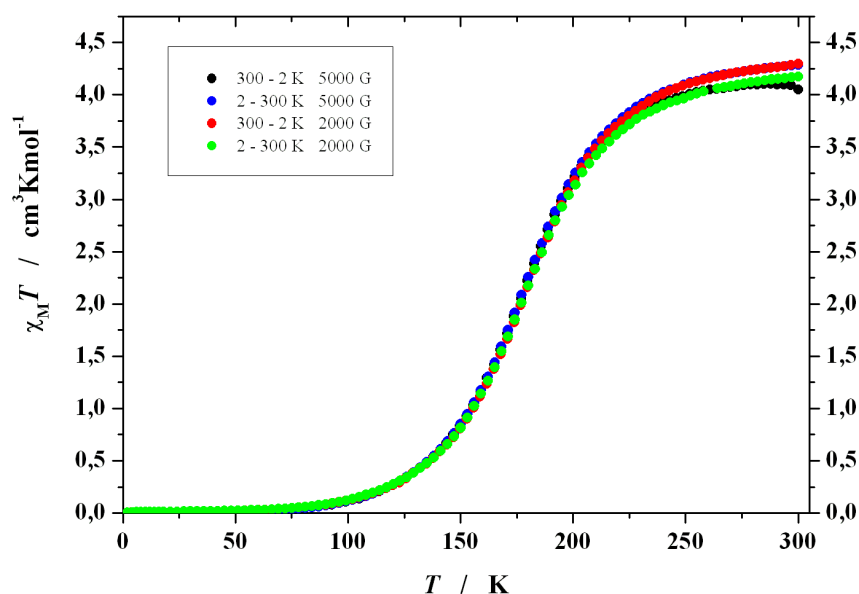


Abbildung 2.24: Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**4**)

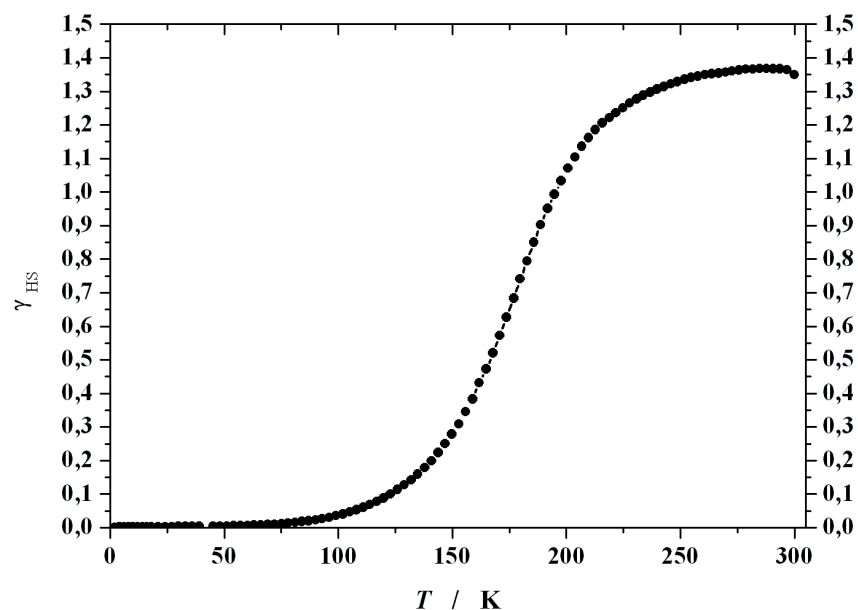


Abbildung 2.25: Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (4)

Die Untersuchung des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (5a) zeigt einen graduellen Spinübergang (siehe Abbildung 2.26). Das Temperaturintervall, in dem sich der Spincrossover vollzieht liegt zwischen 125 K und 225 K, so dass auch hier die röntgenanalytischen Ergebnisse verifiziert werden. Das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  beträgt bei tiefen Temperaturen  $0,25 \mu_{\text{B}}$  und erreicht bei 300 K einen Wert von  $5,5 \mu_{\text{B}}$ , was deutlich für den high-spin Zustand spricht. Aus der Temperaturabhängigkeit des high-spin-Anteils ( $\gamma_{\text{HS}}$ ; siehe Abbildung 2.26) ergibt sich die Übergangstemperatur von  $T_{1/2} = 179$  K.

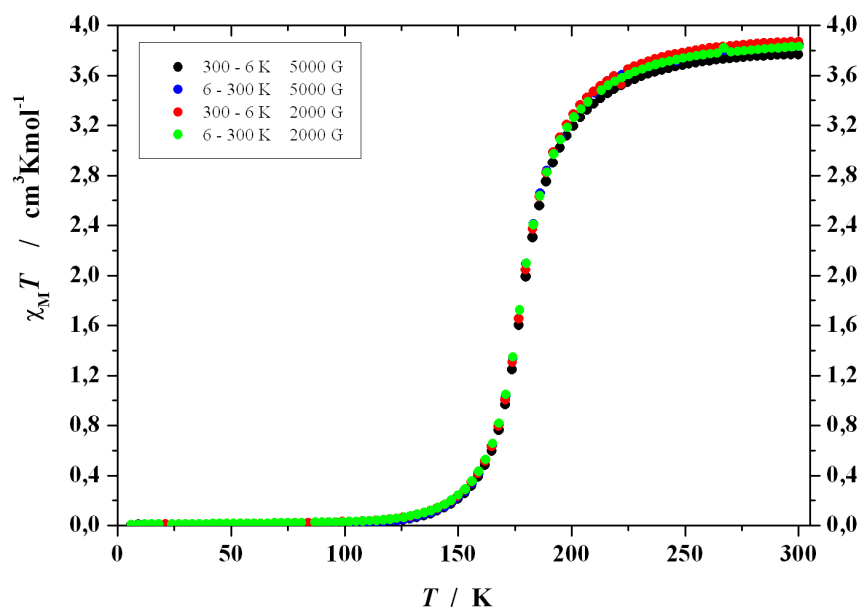


Abbildung 2.26: Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (5a)

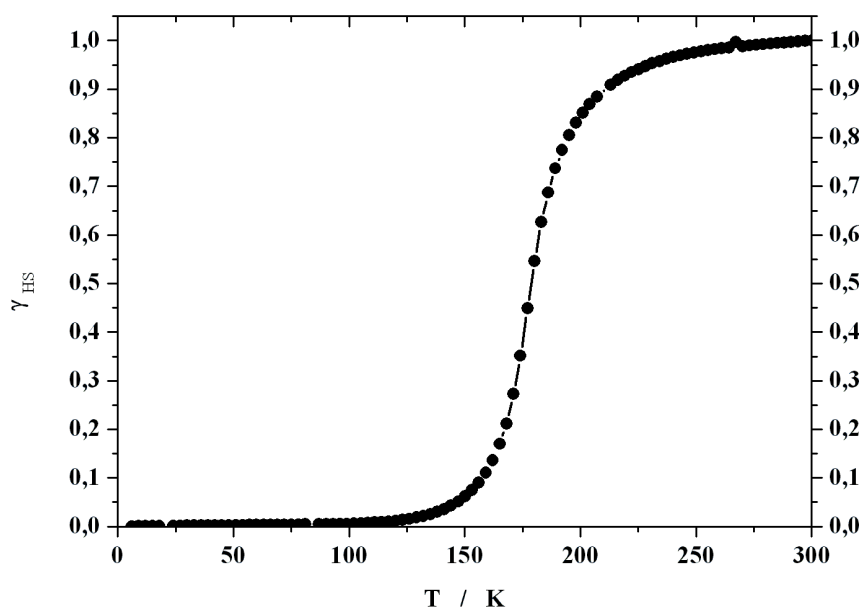


Abbildung 2.27: Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**)

Im analogen Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**), der sich lediglich durch das im Kristallgitter eingebaute Lösungsmittelmolekül unterscheidet, liegen die Verhältnisse völlig anders. Einerseits bestätigen die Messungen, dass es sich um einen Spincrossover-Komplex handelt, der bei  $T = 113$  K im low-spin Zustand vorliegt (vgl. Röntgenstrukturanalyse). Der graduell verlaufende low-spin  $\rightarrow$  high-spin Übergang beginnt bei 250 K und scheint selbst bei 400 K noch nicht komplett abgeschlossen zu sein. Als Übergangstemperatur ergibt sich mit  $T_{1/2} \approx 347$  K ein deutlich größerer Wert als für **5a**. Das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  nimmt Werte zwischen  $0.5 \mu_{\text{B}}$  und  $5.6 \mu_{\text{B}}$  an. Wiederholte Messungen im Temperaturbereich von 2 K bis 350 K zeigen die Reversibilität des Spincrossover-Prozesses. Andererseits wird ersichtlich, dass Komplex **5b** bei etwa 400 K das Lösungsmittel sukzessive verliert, wodurch der Spinübergang zusehends unterdrückt wird (siehe Abbildung 2.28).

Wird eine kristalline Probe des Komplexes gemahlen und für drei Stunden einer Temperatur von  $T = 130^\circ\text{C}$  und einem Vakuum von  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar ausgesetzt, um das enthaltene Lösungsmittel zu entfernen, so zeigt die Auftragung von  $\chi_{\text{M}}T$  gegen die Temperatur, dass der Spinübergang nur noch teilweise vorhanden ist (siehe Abbildung 2.30). Der Abfall der Werte lässt sich dadurch erklären, dass das Acetonitril nicht vollständig entfernt werden konnte und somit noch Anteile des intakten Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**) enthalten sind. Außerdem ist nicht auszuschließen, dass die lösungsmittelfreie Spezies  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2$  einen unvollständigen Spinübergang aufweist. Die irreversible Veränderung im Vergleich zur Messung der kristallinen Probe zeigt jedoch, dass deren Kurvenverlauf tatsächlich auf den Verlust von Acetonitril zurückzuführen ist. Dies

unterstreicht erneut den enormen Einfluss, den nicht-kordinierende Lösungsmittelmoleküle auf den Verlauf eines Spinübergangs haben können.

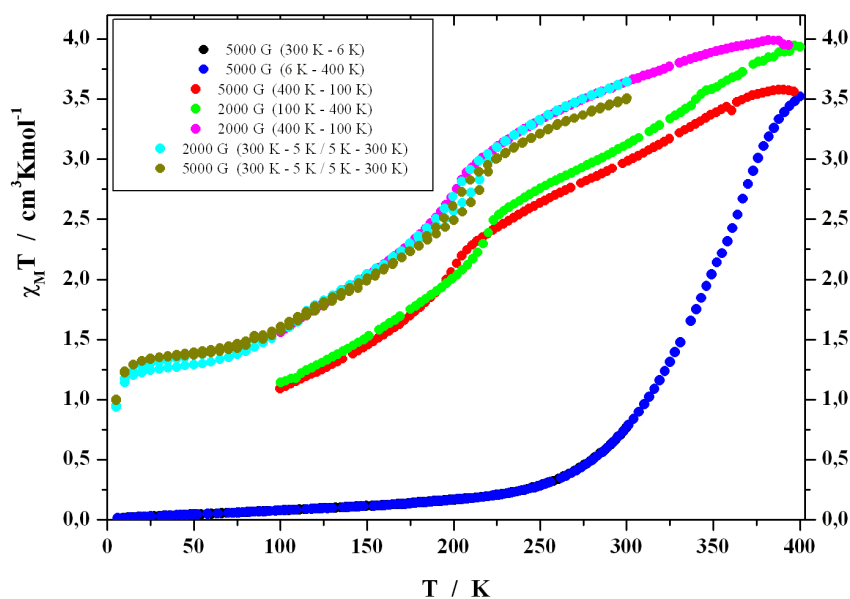


Abbildung 2.28: Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (5b)

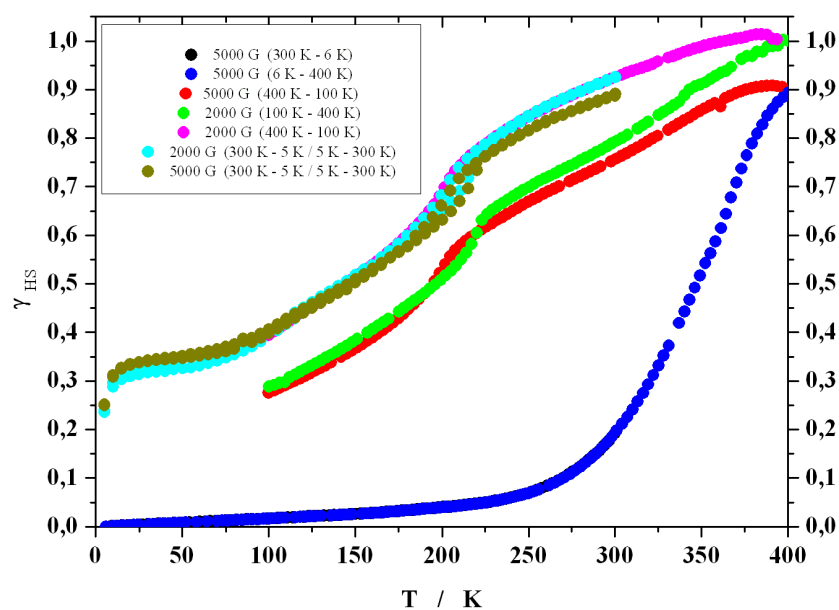


Abbildung 2.29: Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (5b)

zur Berechnung wurde für  $\chi_M T$  ein Maximalwert von  $\chi_M T = 3,94 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  benutzt

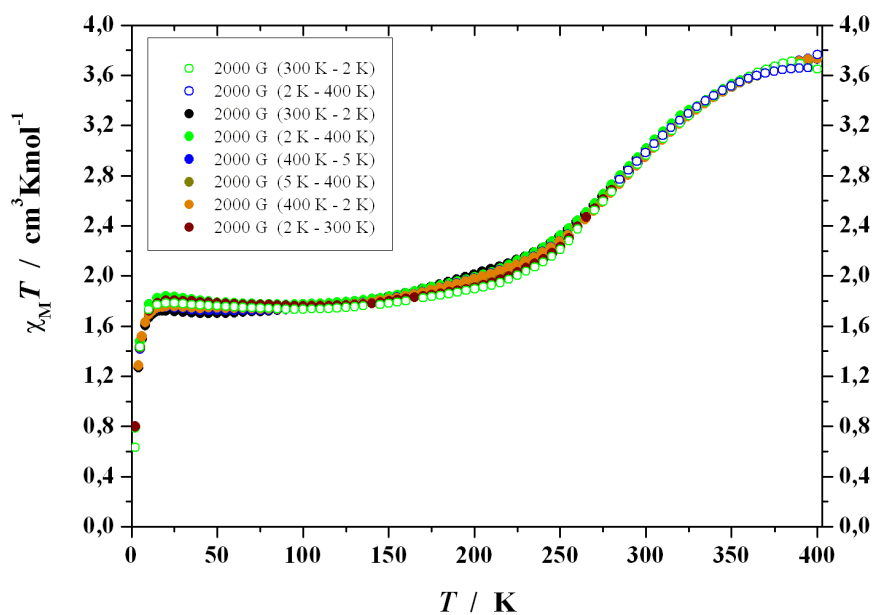


Abbildung 2.30: Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (5b)  
nach 3 Stunden bei  $T = 130^\circ \text{C}$  und  $p = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar

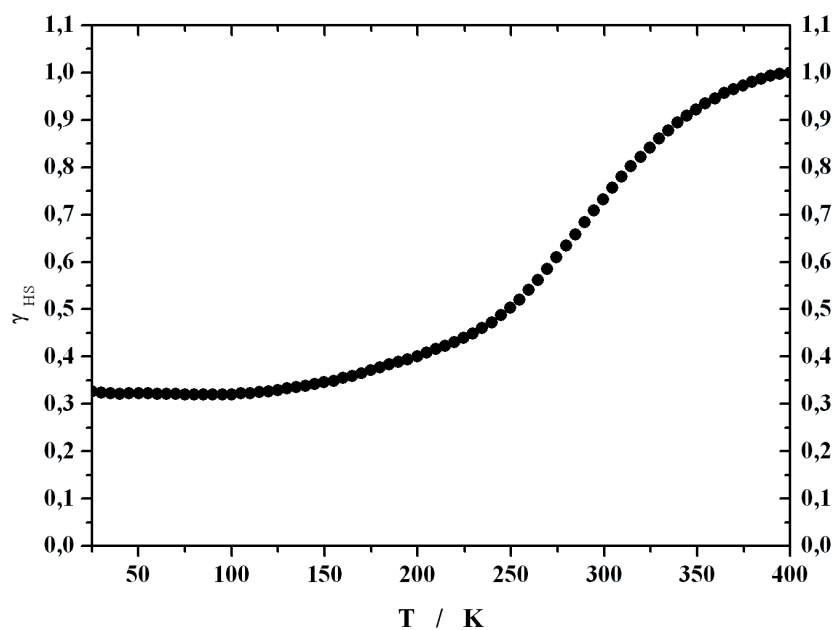


Abbildung 2.31: Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (5b)  
nach 3 Stunden bei  $T = 130^\circ \text{C}$  und  $p = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar  
zur Berechnung wurde für  $\chi_M T$  ein Maximalwert von  $\chi_M T = 3,76 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  benutzt



Die SQUID-magnetometrische Analyse des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (**6**) zeigt einen graduellen Spincrossover im Temperaturintervall zwischen 150 K und 400 K (siehe Abbildung 2.32). Die anhand des high-spin-Anteils  $\gamma_{\text{HS}}$  ermittelte Übergangstemperatur beträgt  $T_{1/2} = 275$  K. Die Werte für das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  reichen von  $0.25 \mu_{\text{B}}$  bei Temperaturen unterhalb von 150 K bis  $5.00 \mu_{\text{B}}$  bei 400 K. Die Messungen bestätigen die bereits bei der Diskussion der Struktur geäußerte Vermutung, dass bei Raumtemperatur der high-spin Zustand noch nicht ganz erreicht ist.

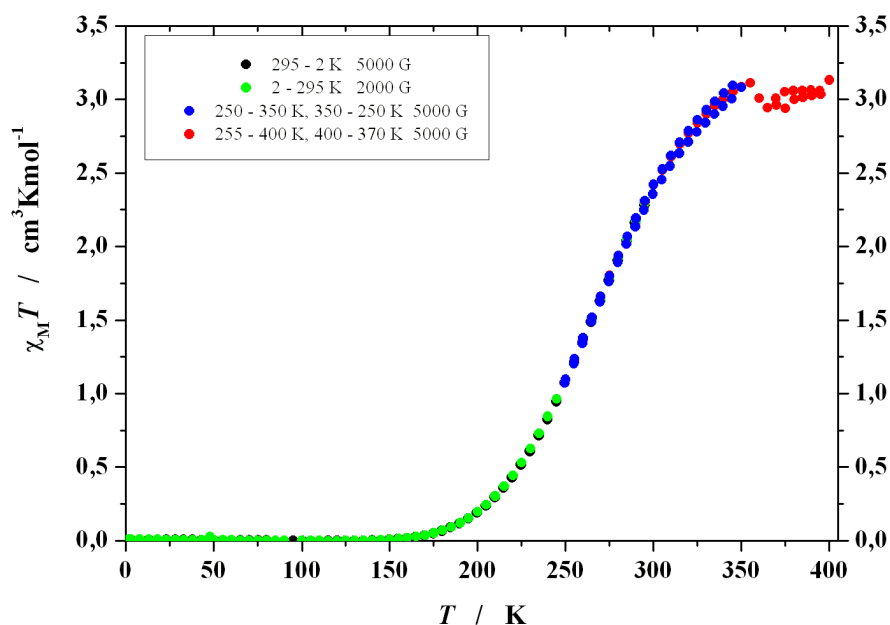


Abbildung 2.32: Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (**6**)

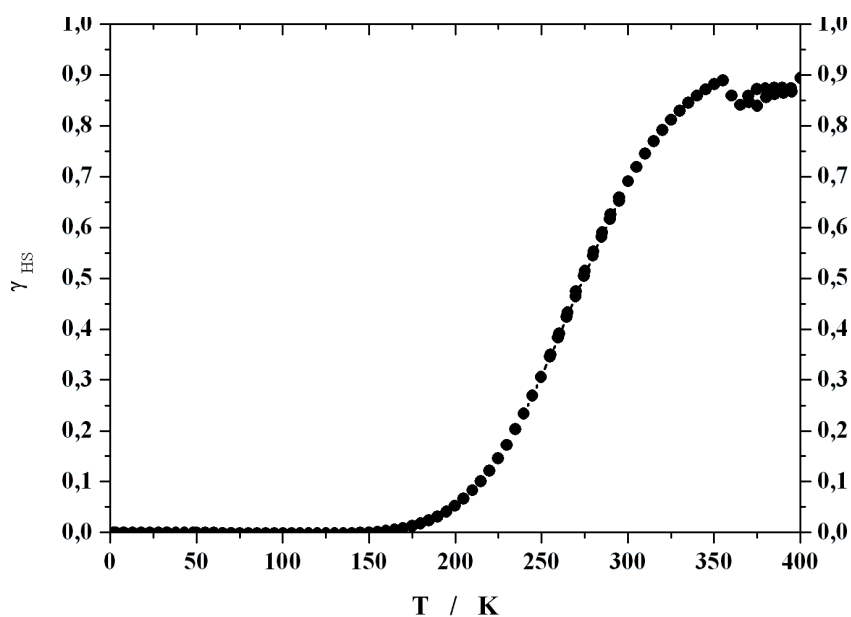


Abbildung 2.33: Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (**6**)

zur Berechnung wurde für  $\chi_M T$  ein Maximalwert von  $\chi_M T = 3,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  benutzt

Für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7**) ergibt sich ein ähnliches Bild wie für Verbindung **5b**. Auch hier wird ein gradueller Spinübergang beobachtet, der im Temperaturbereich von 175 K bis 400 K stattfindet (siehe Abbildung 2.34). Das magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  variiert zwischen  $0.25 \mu_{\text{B}}$  und  $4.84 \mu_{\text{B}}$  und bleibt somit unterhalb des Erwartungsbereiches für high-spin Eisen(II)-Komplexe ( $\mu_{\text{eff}} = 5.0 \mu_{\text{B}}$  bis  $5.6 \mu_{\text{B}}$ ). Dies ist ein Hinweis darauf, dass der Spincrossover bei 400 K noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Im Vergleich zu Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**4**) findet der Spincrossover mit  $T_{1/2} \approx 335$  K bei einer signifikant höheren Übergangstemperatur statt. Dies ist ein Indiz dafür, dass der elektronenreichere Ligand 2,2'-Bipyrimidin wie erwartet eine größere Ligandenfeldaufspaltung bewirkt als der Bipyridin-Ligand. Jedoch zeigt das Beispiel der beiden Komplexe **5a** und **5b**, dass andere Faktoren wie nicht-koordinierende Lösungsmittel und Packungseffekte einen nicht zu unterschätzenden Einfluss auf die Art und die kritische Temperatur des Übergangs haben und daher stets mitberücksichtigt werden müssen.

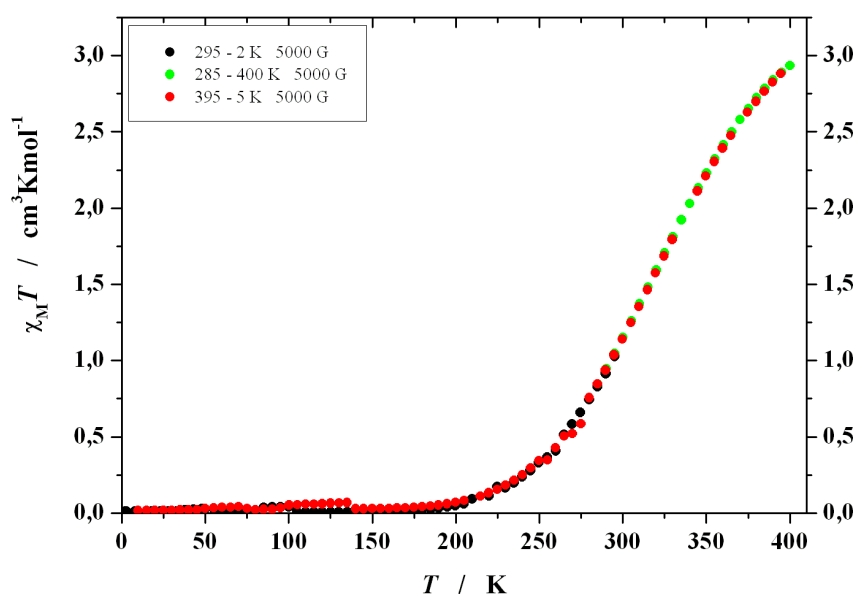


Abbildung 2.34: Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7**)

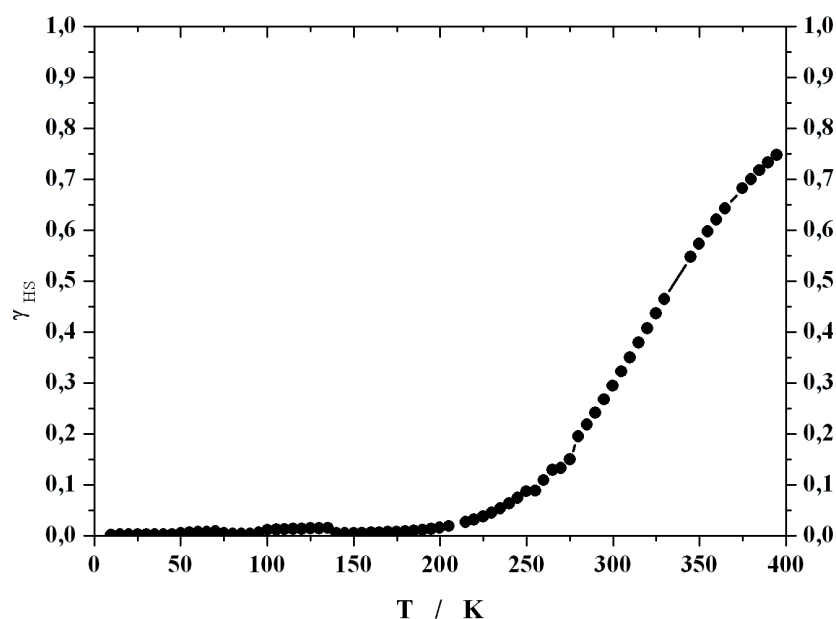


Abbildung 2.35: Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (6)

zur Berechnung wurde für  $\chi_{\text{M}}T$  ein Maximalwert von  $\chi_{\text{M}}T = 3,85 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  benutzt

In Tabelle 2.21 sind die Spinübergänge der Komplexe bezüglich ihres Verlaufs und ihrer Übergangstemperatur noch einmal vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 2.21: Übergangsart und Übergangstemperaturen der Komplexe 4, 5a, 5b, 6 und 7

Verbindung	Art des Übergangs	$T_{1/2} / \text{K}$
$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ( <b>4</b> )	graduell (75 K - 300 K)	177
$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ( <b>5a</b> )	graduell (125 K - 225 K)	179
$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ( <b>5b</b> )	graduell (250 K - 400 K)	347
$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$ ( <b>6</b> )	graduell (150 K - 400 K)	275
$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ( <b>7</b> )	graduell (175 K – 400 K)	335

### Mößbauer-Spektroskopie

Die Untersuchungen mittels Mößbauer-Spektroskopie stimmen jeweils gut mit den SQUID-Messungen überein. Wie sich als generelle Tendenz herausstellt, werden für die Komplexe mit  $\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2$  als makrozyklischem Liganden nicht nur für die high-spin, sondern auch für die low-spin Spezies relativ hohe Werte für die Quadrupolaufspaltung gefunden. Dies hängt wahrscheinlich mit der asymmetrischen Umgebung des Eisen(II)-Ions zusammen, die durch die ungleichen Fe-N-Bindungslängen bzw. die Unterschiede der axialen und äquatorialen Ligandenfeldstärken hervorgerufen wird.

Als Vergleichssubstanzen wurden die beiden Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$  herangezogen, von denen bekannt ist, dass sie über den kompletten Temperaturbereich im high-spin Zustand verbleiben<sup>[30, 40]</sup>. Für den Bis(thiocyanato)eisen(II)-Komplex wird bei Raumtemperatur eine Isomerieverschiebung von  $\delta = 1.00 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  und eine Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 2.61 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  gefunden. Die Parameter des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$  betragen  $\delta = 1.02 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 2.82 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Im Gegensatz zu diesen Werten ist die Isomerieverschiebung des low-spin Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]\cdot\text{MeCN}$  (**3**) bei Raumtemperatur mit  $\delta = 0.26 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  deutlich kleiner und liegt im für low-spin Eisen(II)-Verbindungen typischen Bereich<sup>[56]</sup>. Bei  $T = 20 \text{ K}$  erhöht sich der Wert nur unwesentlich auf  $\delta = 0.33 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Die Quadrupolaufspaltung ergibt sich zu  $\Delta E_Q = 2.16 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  (Raumtemperatur) bzw.  $\Delta E_Q = 2.14 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  (20 K). In Abbildung 2.36 sind die Spektren vergleichend gegenübergestellt.

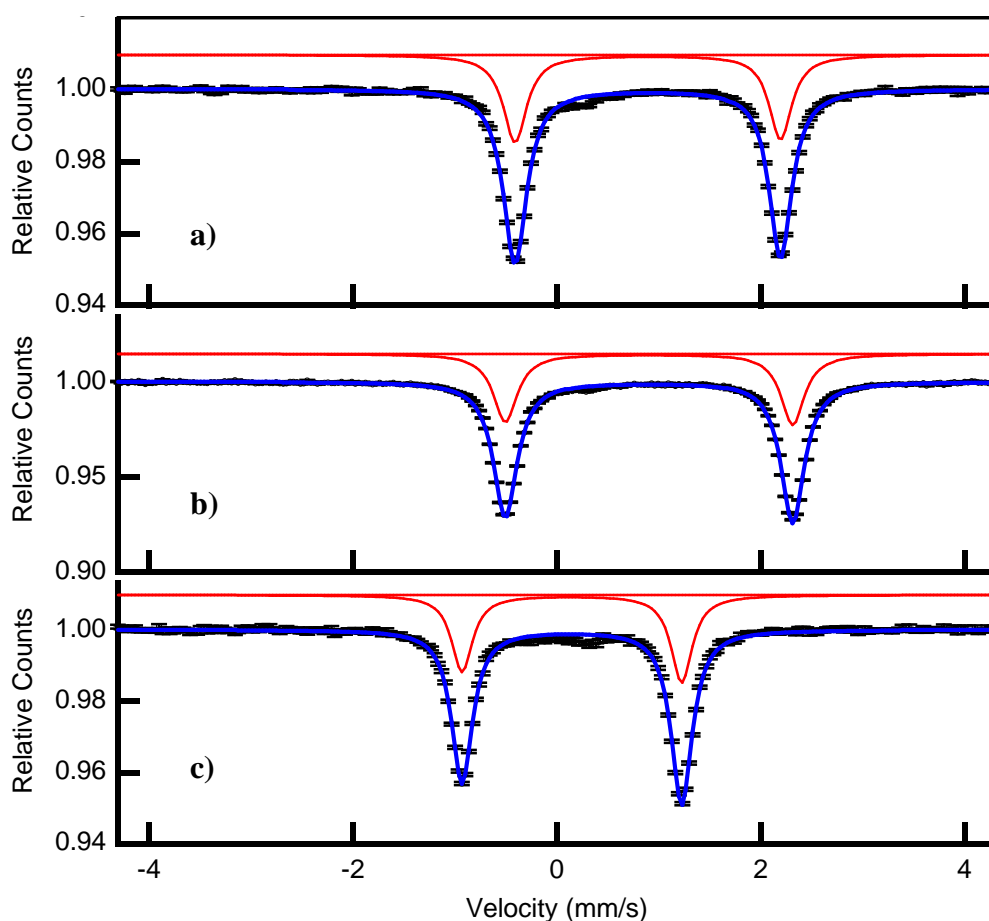


Abbildung 2.36: Mößbauer-Spektren der Komplexe a)  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$ , b)  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{Cl})_2]$  und c)  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]\cdot\text{MeCN}$  (**3**)

Die bereits durch die Röntgenstrukturanalyse und SQUID-Messungen bestätigten Spincrossover für die Verbindungen **4**, **5a**, **5b**, **6** und **7** können auch durch die Mößbauer-Spektroskopie nachvollzogen werden. Die entsprechenden Spektren sind in den Abbildungen 2.37 bis 2.42 dargestellt.

Für den Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**4**) wurden Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (siehe Abbildung 2.37). Dabei werden Dubletts detektiert, für die sich Isomerieverschiebungen von  $\delta = 0.50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  (bei  $T = 50 \text{ K}$ ) und  $\delta = 0.88 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  (bei Raumtemperatur) ergeben. Diese Werte liegen jeweils im typischen Bereich für low-spin bzw. high-spin Eisen(II)-Verbindungen<sup>[56]</sup>. Die Quadrupolaufspaltung variiert zwischen  $\Delta E_Q = 1.80 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  (50 K) und  $\Delta E_Q = 1.49 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  (Raumtemperatur) und nimmt also beim Übergang vom high-spin Zustand zum low-spin Zustand ab.

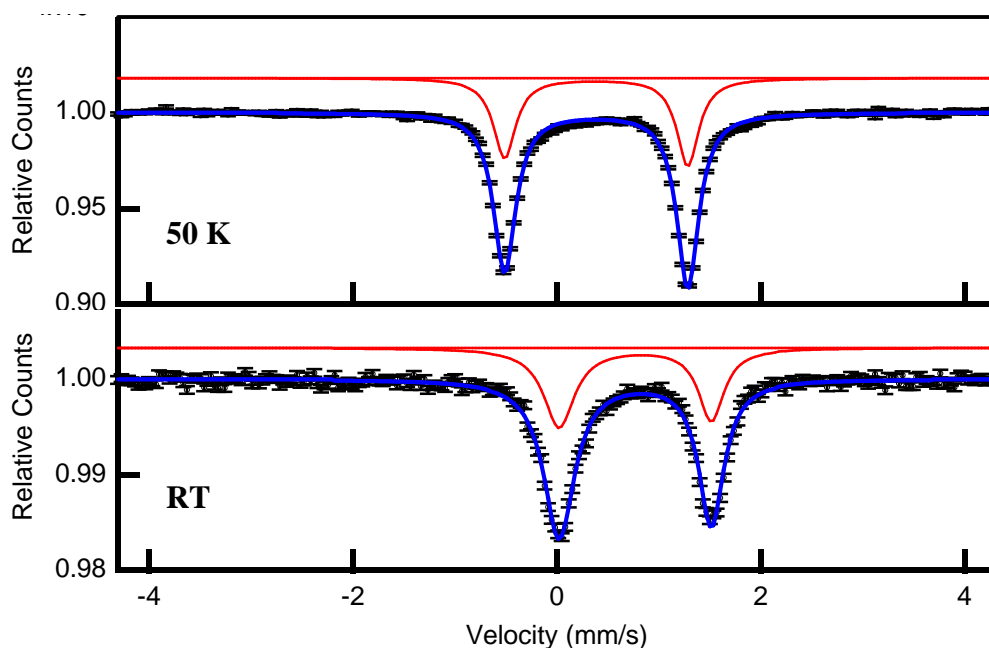


Abbildung 2.37: Mößbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**4**)

Auch für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**) ist der Trend zu beobachten, dass verglichen mit dem high-spin Zustand im low-spin Fall kleinere Werte für die Isomerieverschiebung<sup>[56]</sup>, aber größere Werte für die Quadrupolaufspaltung gefunden werden (siehe Abbildung 2.38). So beträgt bei  $T = 50 \text{ K}$  die Isomerieverschiebung  $\delta = 0.50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_Q = 1.67 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ; low-spin) und bei Raumtemperatur  $\delta = 0.89 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_Q = 1.37 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ; high-spin). Die Parameter sind mit den für Komplex **4** detektierten vergleichbar, der auch ein ähnliches Verhalten bei der SQUID-Messung zeigt.

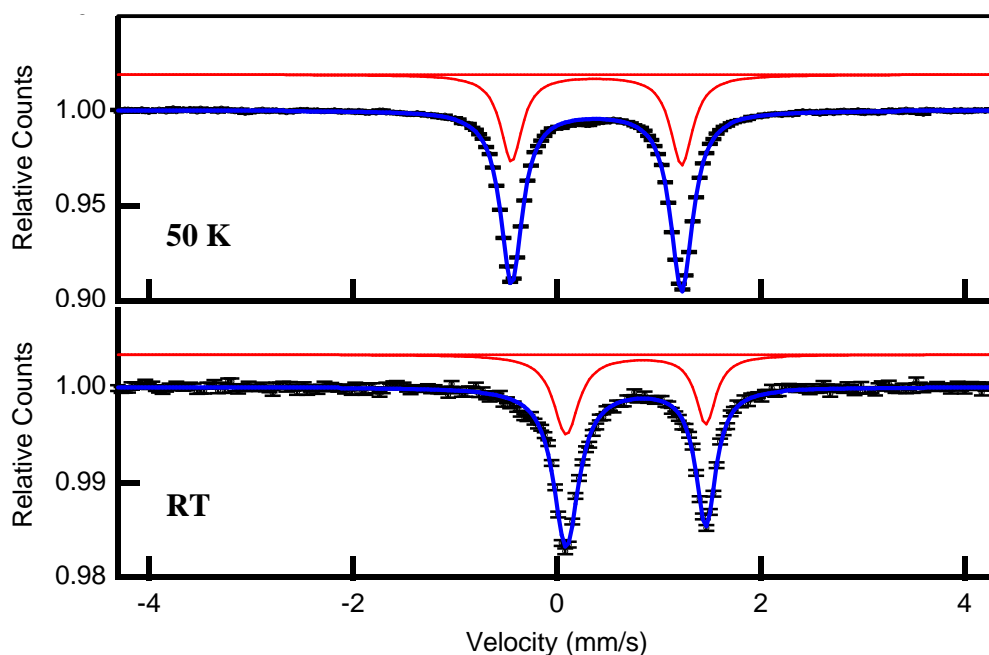


Abbildung 2.38: Mößbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**)

Der irreversible Kurvenverlauf, der bei der SQUID-magnetometrischen Untersuchung für den Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**), beobachtet wird, kann auch anhand der Mößbauer-Spektren nachvollzogen werden (siehe Abbildung 2.39). Zunächst wurde ein Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen, das ein Dublett mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.47 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 1.63 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  zeigt. Diese Werte weisen auf ein low-spin Eisen(II)-Ion hin. Danach wurde eine Messung bei  $T = 50 \text{ K}$  durchgeführt, wobei ähnliche Parameter detektiert werden konnten ( $\delta = 0.48 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 1.73 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Wird jetzt die Messtemperatur auf  $T = 400 \text{ K}$  erhöht, so nimmt die Isomerieverschiebung auf  $\delta = 0.85 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  zu, die Quadrupolaufspaltung auf  $\Delta E_Q = 1.27 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  ab. Der Komplex liegt jetzt im high-spin Zustand vor. Wird die Temperatur nun wieder auf  $T = 50 \text{ K}$  gesenkt, so unterscheidet sich der jetzt gemessene Isomerenshift mit  $\delta = 0.96 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_Q = 1.67 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) deutlich von dem der ersten Messung bei dieser Temperatur. Der irreversible Lösungsmittelverlust führt dazu, dass das Eisen(II)-Ion im high-spin Zustand verbleibt. Auffällig ist jedoch, dass sich die Werte der Quadrupolaufspaltung bei beiden Messungen kaum unterscheiden. <sup>[56]</sup> Außerdem wird entgegen der Erwartung nach dem Lösungsmittelverlust aus dem Kristall kein low-spin-Anteil bei tiefer Temperatur detektiert.

Neben der kristallinen Substanz wurde auch die gemahlene, durch die Vakuum-Behandlung weitestgehend lösungsmittelfreie Probe untersucht. Im Gegensatz zur kristallinen Probe weist das Spektrum bei Raumtemperatur jetzt zwei dicht beieinanderliegende Dubletts auf. Das erste lässt mit einem Wert von  $\delta = 0.92 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_Q = 1.39 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) auf eine high-spin Spezies schließen, deren Anteil sich zu 62 % berechnet. Das zweite Dublett (Anteil 38 %)

kann mit  $\delta = 0.60 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 1.36 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  nicht zweifelsfrei einer Spezies mit einem wohldefinierten Spinzustand zugeordnet werden, stammt aber wegen des verhältnismäßig kleinen  $\delta$ -Wertes eher von einem low-spin Komplex.<sup>[56]</sup> In einer zweiten Messung bei  $T = 6.8 \text{ K}$  sind die beiden Dubletts weiter voneinander separiert. Die Parameter betragen jetzt  $\delta = 0.50 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_Q = 1.75 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) für die low-spin Spezies und stehen damit in guter Übereinstimmung mit den für den kristallinen Komplex **5b** im low-spin Zustand beobachteten Daten. Da der low-spin Anteil auf 65 % zugenommen hat, ist zu vermuten, dass der lösungsmittelfreie Komplex  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2$  einen unvollständigen Spinübergang durchläuft. Dies würde auch die Ergebnisse der SQUID-Untersuchungen stützen.

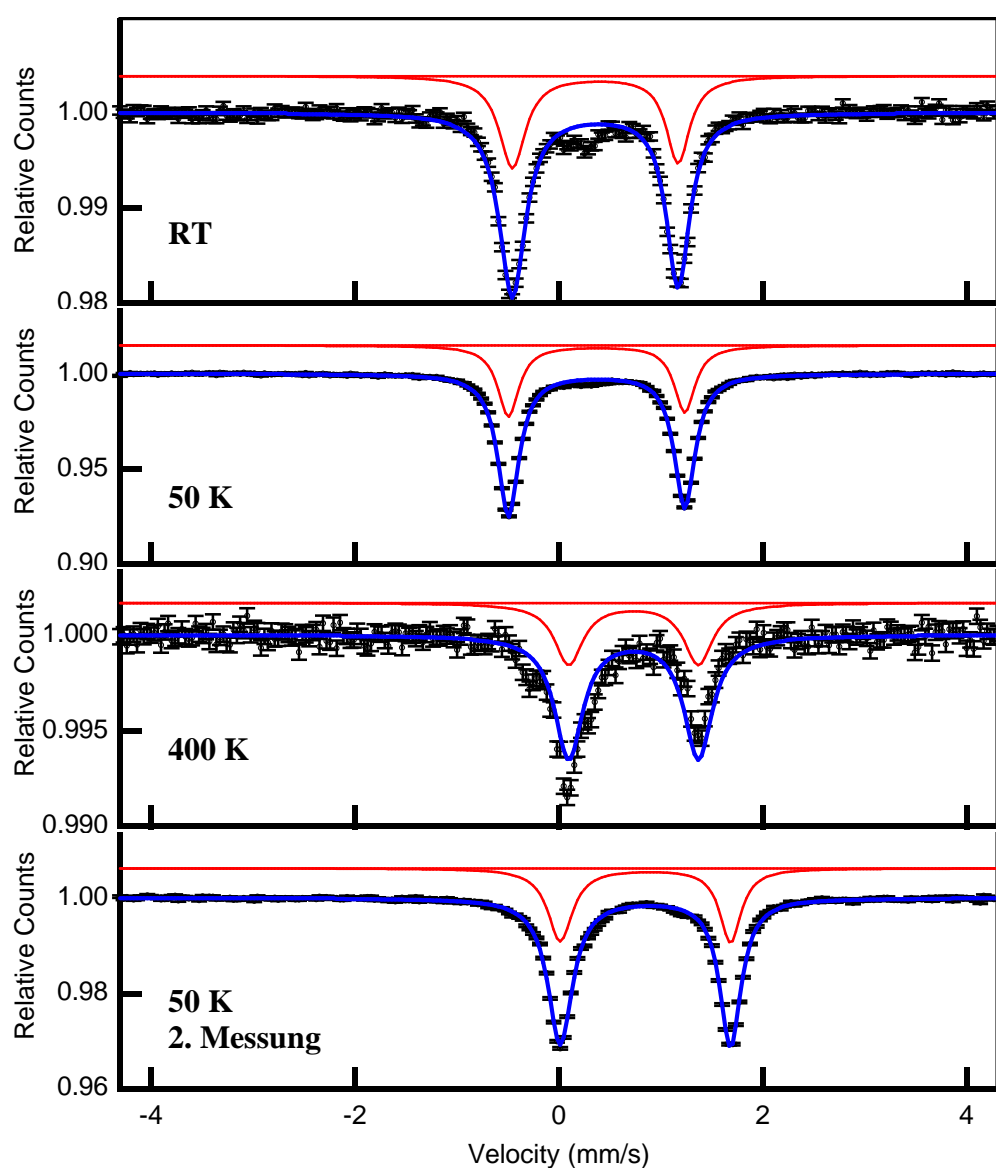


Abbildung 2.39: Mößbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2\cdot\text{MeCN}$  (**5b**)

(Die im Spektrum bei RT zu erkennende Auswölbung ist auf eine Verunreinigung im Beryllium-Fenster der Messapparatur zurückzuführen.)

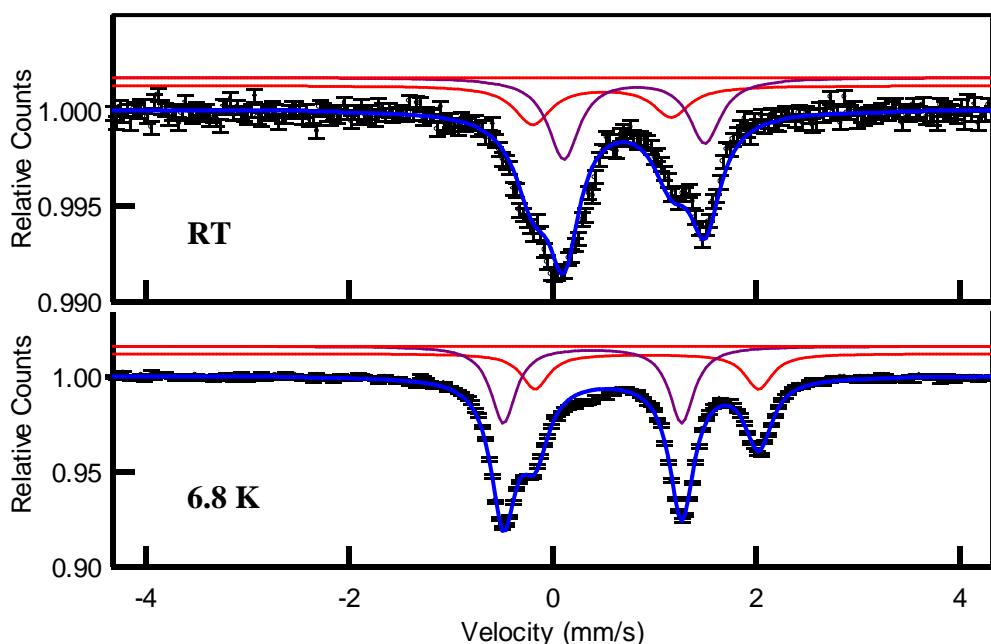


Abbildung 2.40: Mößbauer-Spektren von gemahlenem  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (5b) nach 3 Stunden bei  $T = 130^\circ\text{C}$  und  $p = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar

Der Spinübergang in Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (6) kann anhand der Mößbauer-Spektren sehr gut beobachtet werden (siehe Abbildung 2.41). Während bei  $T = 80\text{ K}$  die Isomerieverschiebung und die Quadrupolaufspaltung  $\delta = 0.50\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  bzw.  $E_Q = 1.74\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  betragen und auf einen low-spin Komplex hinweisen, nehmen diese Parameter bei  $T = 400\text{ K}$  Werte von  $\delta = 0.80\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  bzw.  $\Delta E_Q = 1.51\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  an. Letztere lassen auf ein high-spin Eisen(II)-Ion schließen. <sup>[56]</sup>

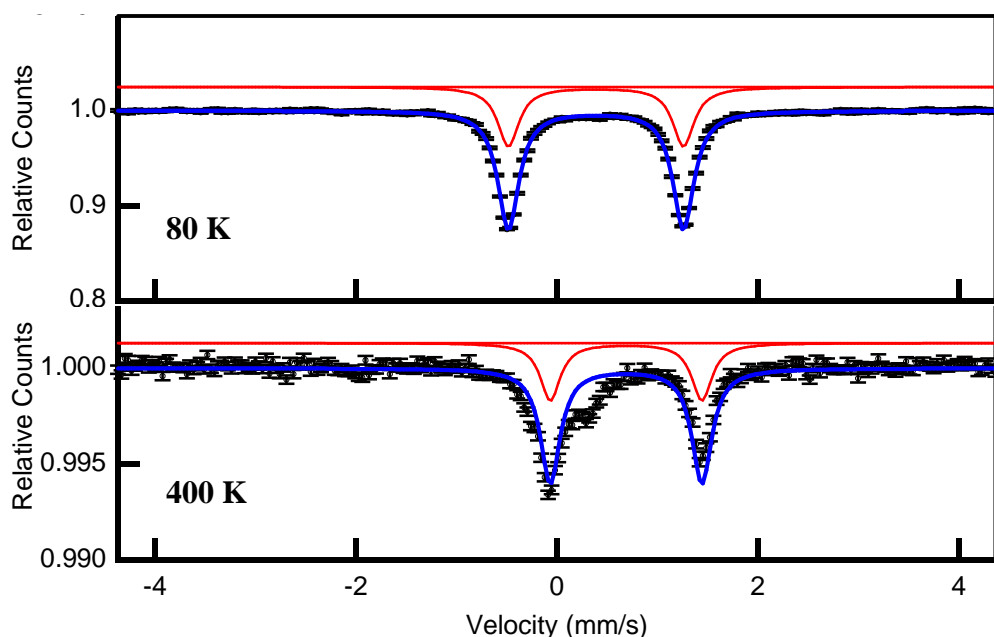


Abbildung 2.41: Mößbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (6) (Die im Spektrum bei 400 K zu erkennende Auswölbung ist auf eine Verunreinigung im Beryllium-Fenster der Messapparatur zurückzuführen.)



Das bei  $T = 120\text{ K}$  aufgenommene Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7**) zeigt ein Dublett mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.48\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 1.76\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  (siehe Abbildung 2.42). Diese Werte bestätigen, dass der Komplex wie erwartet als low-spin Komplex vorliegt.<sup>[56]</sup> Bei den Messungen bei hohen Temperaturen traten Schwierigkeiten auf. Im Spektrum bei  $T = 400\text{ K}$  wird ein Dublett mit einem Isomerenshift von  $\delta = 0.52\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  beobachtet, der auf einen low-spin Komplex schließen lässt. Die Quadrupolaufspaltung ist mit  $\Delta E_Q = 1.43\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  deutlich kleiner als bei  $T = 120\text{ K}$  und liegt im Wertebereich, der für high-spin Komplexe mit dem makrozyklischen Liganden  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  gefunden wurde. Zwar ist gemäß der SQUID-Analyse der Übergang bei  $T = 400\text{ K}$  noch nicht vollständig abgeschlossen (high-spin-Anteil ca. 75 %), jedoch lassen diese Ergebnisse bei  $T = 400\text{ K}$  eine Mischung aus high-spin und low-spin Anteilen erwarten. Warum aber nicht zwei Dubletts beobachtet werden, ist an dieser Stelle noch unklar.

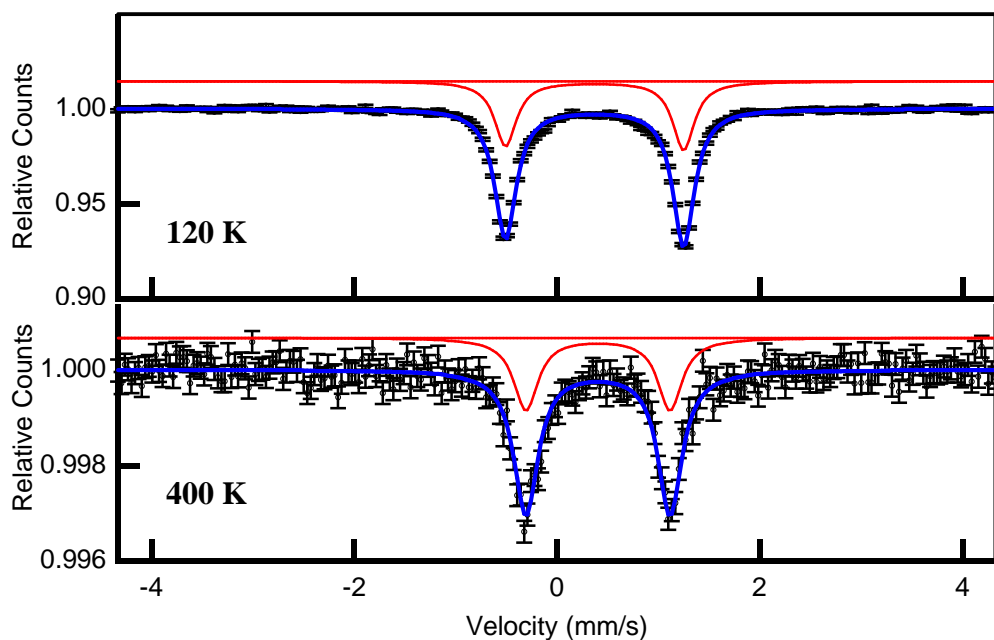


Abbildung 2.42: Mößbauer-Spektren von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7**)

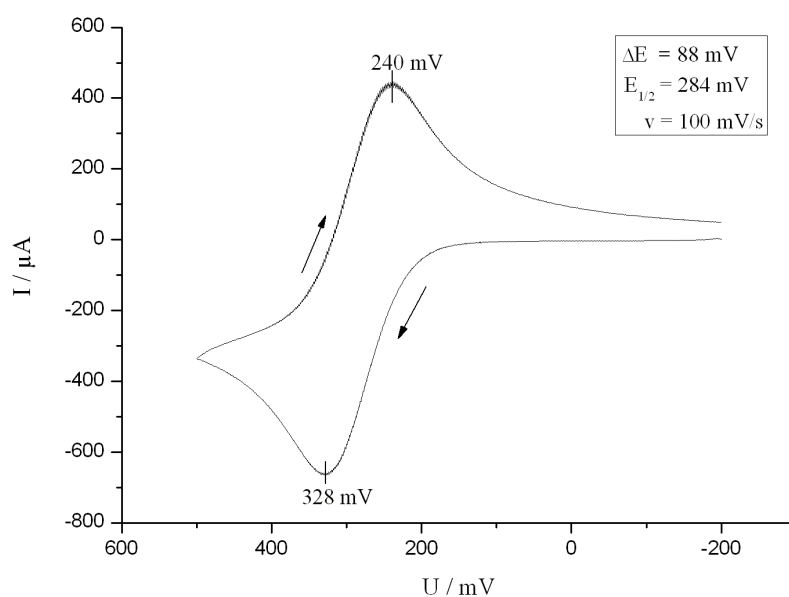
### 2.2.5 Elektrochemische Untersuchungen

Für alle Komplexe wurden elektrochemische Untersuchungen durchgeführt. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen Acetonitril.

Der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$  (**3**) weist eine elektrochemisch quasireversible Oxidation bei einem Potential von  $E_{1/2} = 284 \text{ mV}$  auf, die auf die  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxreaktion zurückzuführen ist. Das Stromstärkeverhältnis nimmt einen Wert von  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}| \approx 1$  an, die Potentialdifferenz zwischen den Spitzenpotentialen der Messkurve beträgt  $\Delta E = 88 \text{ mV}$  und liegt somit oberhalb des für elektrochemisch reversible Reaktionen typischen Bereichs von  $60 \text{ mV}$  bis  $80 \text{ mV}$ . In Tabelle 2.22 sind die detaillierten Werte aufgeführt, das Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 2.43 dargestellt.

**Tabelle 2.22:** Stromstärkenverhältnis  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}|$ , Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  sowie  $\Delta E$  für Komplex  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$  (**3**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten  $v$

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$ i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}} $	$E_{1/2} / \text{mV}$	$\Delta E / \text{mV}$
<b>Oxidation</b>	200	1.01	283	106
	100	1.01	284	88
	50	0.96	283	78
	20	0.97	282.5	67
	10	0.83	284	70



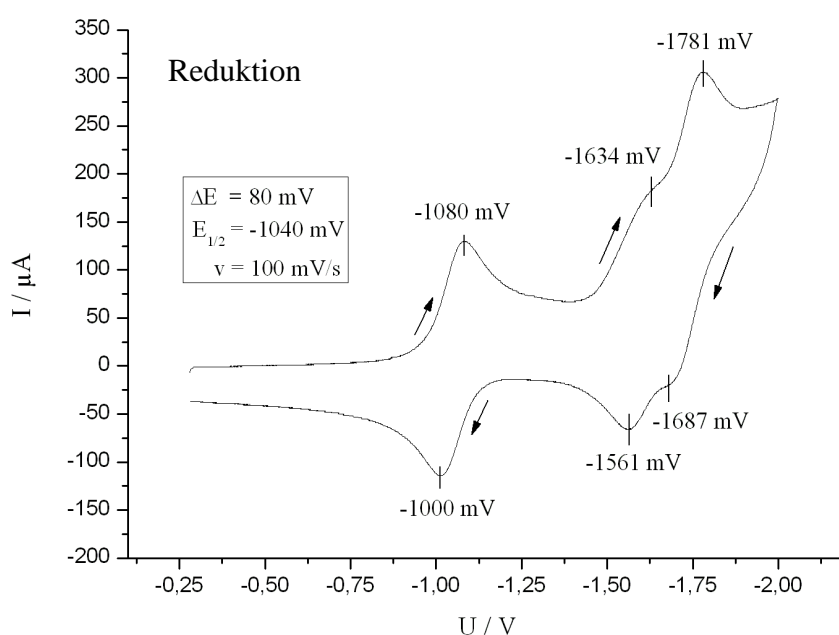
**Abbildung 2.43:** Cyclovoltammogramm für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$  (**3**) in Acetonitril

Für Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**4**) wird eine irreversible Oxidation bei einem Potential von  $E = 1053 \text{ mV}$  vs. SCE beobachtet, die auf die Oxidation des Tetraphenylborat-Anions zurückzuführen ist und eine eventuelle  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxreaktion überlagert. Bei einem Halbstufenpotential von  $E = -1040 \text{ mV}$  vs. SCE wird die elektrochemisch reversible Reduktion des Bipyridin-Liganden zum Bipyridin-Anion beobachtet. Das Stromstärkeverhältnis variiert leicht mit den verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten, liegt aber immer im Bereich von  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}| \approx 1$ . Der Potentialunterschied beträgt  $\Delta E = 80 \text{ mV}$ . Daneben wird bei  $E = -1781 \text{ mV}$  vs. SCE eine weitere Reduktionsreaktion festgestellt, der eine zweite Reduktion bei  $E \approx -1634 \text{ mV}$  vs. SCE überlagert ist, weshalb eine genaue Auswertung bezüglich Reversibilität nicht möglich ist. Eine dieser Reduktionen stammt von der Bildung des Bipyridin-Dianions, für die andere kommen als mögliche Ursachen Folge- oder Zersetzungsreaktionen in der Messlösung in Frage. <sup>[71, 72]</sup> In Tabelle 2.23 und den Abbildungen 2.44 und 2.45 sind die entsprechenden Daten wiedergegeben.

**Tabelle 2.23:** Stromstärkenverhältnis  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}|$ , Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  sowie  $\Delta E$  für

$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**4**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten  $v$

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$ i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}} $	$E_{1/2} / \text{mV}$	$\Delta E / \text{mV}$
<b>Reduktion</b>	200	1.18	-1039	98
	100	1.08	-1040	80
	50	1.08	-1039	72
	20	1.02	-1039	70
	10	0.90	-1040	72



**Abbildung 2.44:** Cyclovoltammogramm für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**4**) in Acetonitril

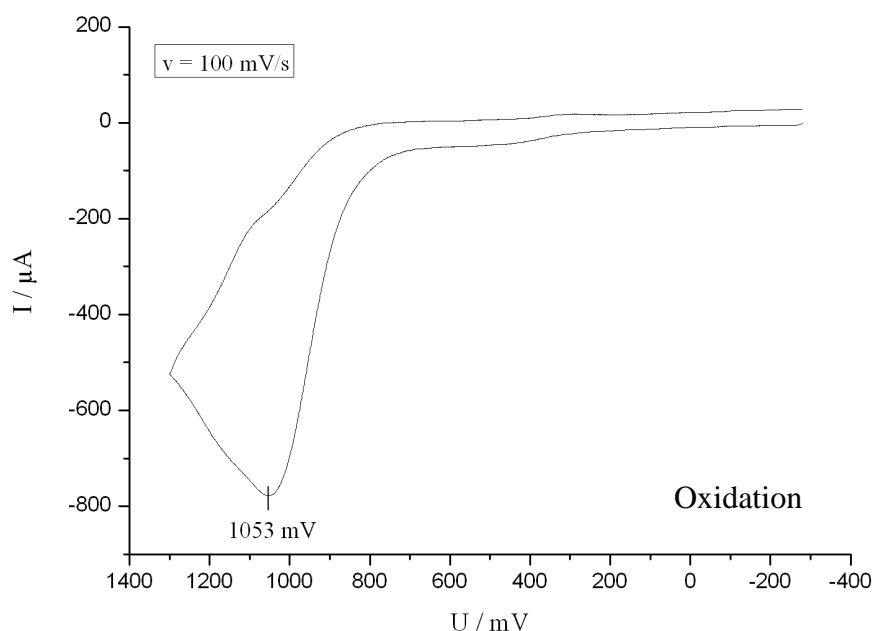


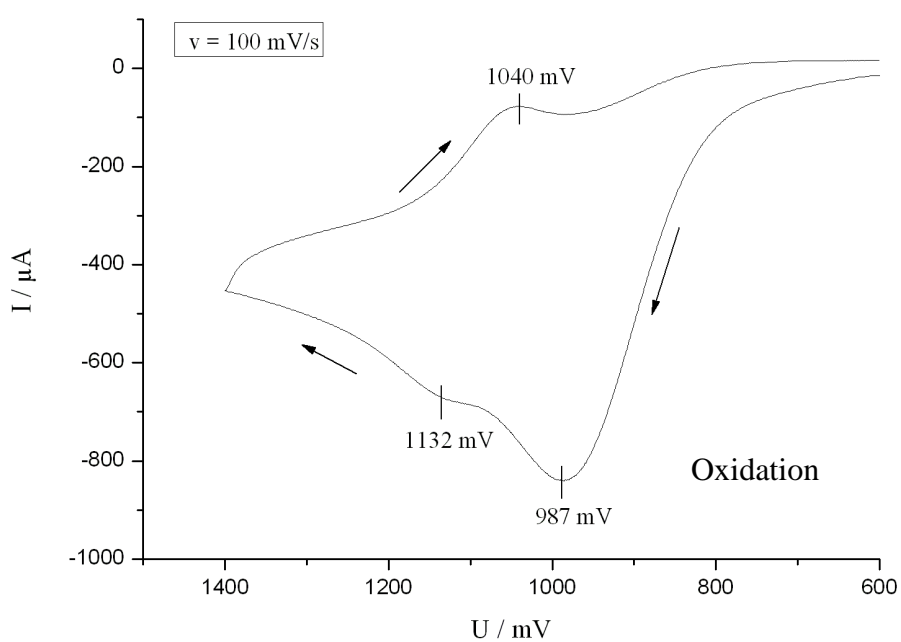
Abbildung 2.45: Cyclovoltammogramm für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**4**) in Acetonitril

Die elektrochemische Untersuchung der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**) bzw.  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**) zeigt ebenfalls die irreversible Oxidation des Tetraphenylborat-Anions ( $E = 987 \text{ mV}$ ). Daneben ist eine weitere Oxidation bei  $E = 1132 \text{ mV}$  vs. SCE erkennbar, die sehr wahrscheinlich auf die Oxidation des Eisen(II)-Ions zum Eisen(III)-Ion zurückgeht. Eine genaue Analyse ist hier aufgrund der Überlagerung beider Reaktionen nicht möglich (siehe Abbildung 2.46).

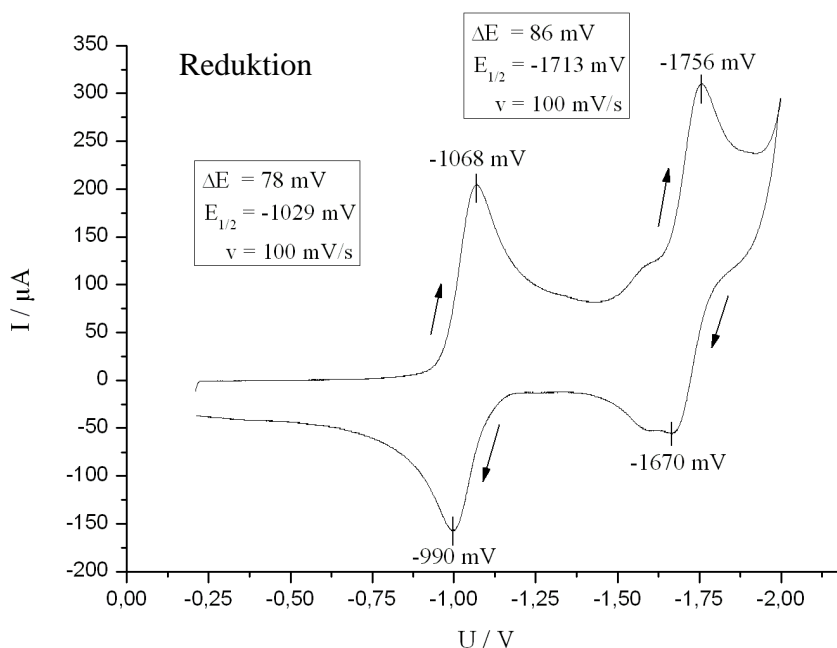
Außerdem können zwei ligandzentrierte Reduktionen beobachtet werden, die auf Redoxreaktionen des gebundenen Phenanthrolin-Liganden zurückgehen <sup>[71, 72]</sup>. Bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = -1029 \text{ mV}$  vs. SCE findet die erste Redoxreaktion statt, die aufgrund konstanter Werte für das Stromstärkeverhältnis von  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}| \approx 1$  und des Potentialunterschieds von  $\Delta E = 78 \text{ mV}$  als elektrochemisch reversibel eingestuft werden kann. Bei  $E_{1/2} = -1713 \text{ mV}$  vs. SCE folgt die zweite Reduktion. Hier beträgt die Potentialdifferenz  $\Delta E = 86 \text{ mV}$ , das Stromstärkeverhältnis weicht bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten deutlich vom Idealwert ( $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}| \approx 1$ ) ab. Die Reduktion ist daher als elektrochemisch quasireversibel zu bezeichnen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass dieser zweiten Reduktion eine kleinere Redoxreaktion ungeklärter Ursache vorausgeht, die die Auswertung erschwert (siehe Abbildung 2.47). Die angegebenen Werte sind daher unter Vorbehalt angegeben. Die Parameter sind in Tabelle 2.24 aufgelistet.

**Tabelle 2.24:** Stromstärkenverhältnis  $|i_{pa} / i_{pc}|$ , Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  sowie  $\Delta E$  für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (5a) bzw.  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (5b) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten  $v$

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$ i_{pa} / i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{mV}$	$\Delta E / \text{mV}$
<b>Reduktion 1</b>	200	1.04	-1030.5	93
	100	1.03	-1029	78
	50	1.02	-1028.5	71
	20	0.96	-1029	66
	10	0.90	-1030.5	65
<b>Reduktion 2</b>	200	0.96	-1715	100
	100	0.97	-1713	86
	50	0.95	-1705.5	97
	20	0.90	-1700	96
	10	0.72	-1706	88



**Abbildung 2.46:** Cyclovoltammogramm für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (5a) bzw.  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (5b) in Acetonitril



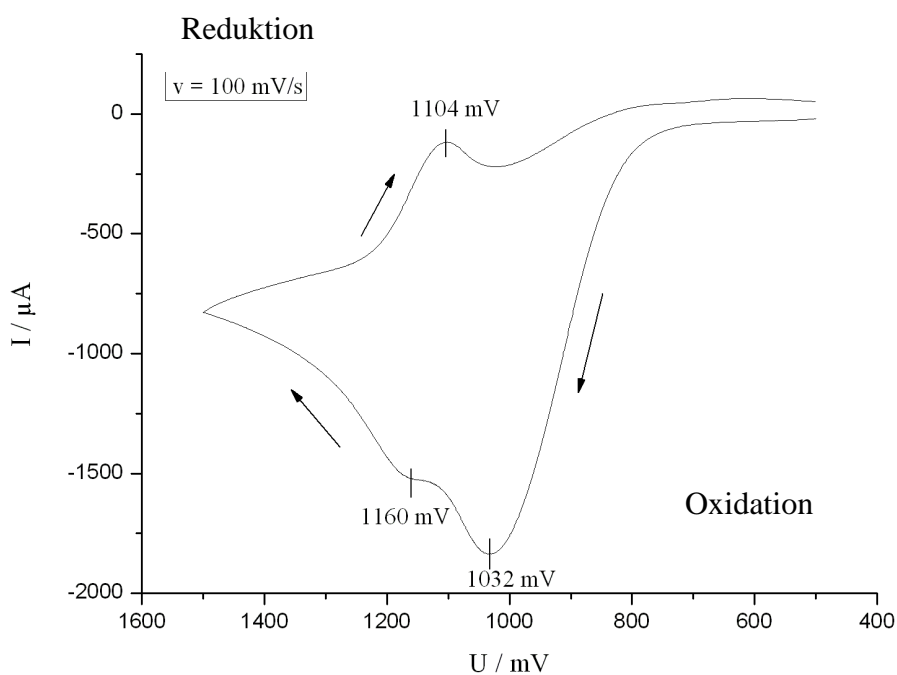
**Abbildung 2.47:** Cyclovoltammogramm für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**) bzw.  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**) in Acetonitril

Neben der elektrochemischen Oxidation des Tetraphenylborat-Anions bei  $E = 1032 \text{ mV}$  vs. SCE ist im Cyclovoltammogramm von Komplex  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (**6**) eine zweite Oxidation bei  $E = 1160 \text{ mV}$  vs. SCE zu erkennen, die sicherlich von der  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Oxidation herrührt, aber aufgrund der Überlappung mit der vorangehenden Oxidation nicht detailliert ausgewertet werden kann (siehe Abbildung 2.48).

Wie auch in den oben beschriebenen Komplexen werden für **6** ligandzentrierte Reduktionen detektiert (siehe Abbildung 2.49). Die erste findet bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = -894 \text{ mV}$  vs. SCE statt, die Potentialdifferenz beträgt  $\Delta E = 80 \text{ mV}$ . Das Stromstärkeverhältnis nimmt mit sinkender Vorschubgeschwindigkeit ab, weshalb die Reduktion als elektrochemisch irreversibel anzusehen ist. Auch die zweite Reduktion ist von irreversiblen Charakter. Die Werte für  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}|$  unterscheiden sich je nach Vorschubgeschwindigkeit zum Teil sehr deutlich vom Idealwert ( $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}| \approx 1$ ). Die Potentialdifferenz schwankt zwischen  $\Delta E = 70 \text{ mV}$  und  $\Delta E = 98 \text{ mV}$ . Im Cyclovoltammogramm ist eine unter dieser Reduktion gelegene, kleinere Redoxreaktion zu erkennen, deren Ursache unbekannt ist. Zusätzlich wird bei  $E = -1890 \text{ mV}$  vs. SCE eine dritte irreversible Reduktion gefunden, die vermutlich ebenfalls auf eine Reduktion des Liganden Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin zurückzuführen ist. <sup>[72]</sup>

**Tabelle 2.25:** Stromstärkenverhältnis  $|i_{pa} / i_{pc}|$ , Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  sowie  $\Delta E$  für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4'\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (**6**) verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten  $v$

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$ i_{pa} / i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{mV}$	$\Delta E / \text{mV}$
<b>Reduktion 1</b>	200	0.96	-896	98
	100	0.90	-894	80
	50	0.85	-895	70
	20	0.74	-891	64
	10	0.71	-887	66
<b>Reduktion 2</b>	200	0.92	-1280	98
	100	0.90	-1275	88
	50	0.97	-1275	78
	20	1.18	-1272	70
	10	1.81	-1270.5	73



**Abbildung 2.48:** Cyclovoltammogramm für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4'\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (**6**) in Acetonitril

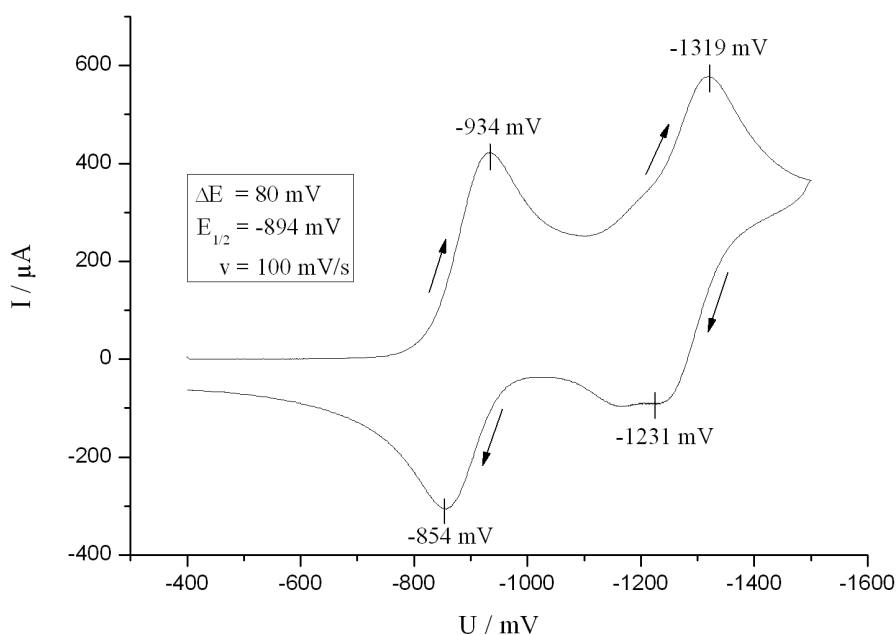
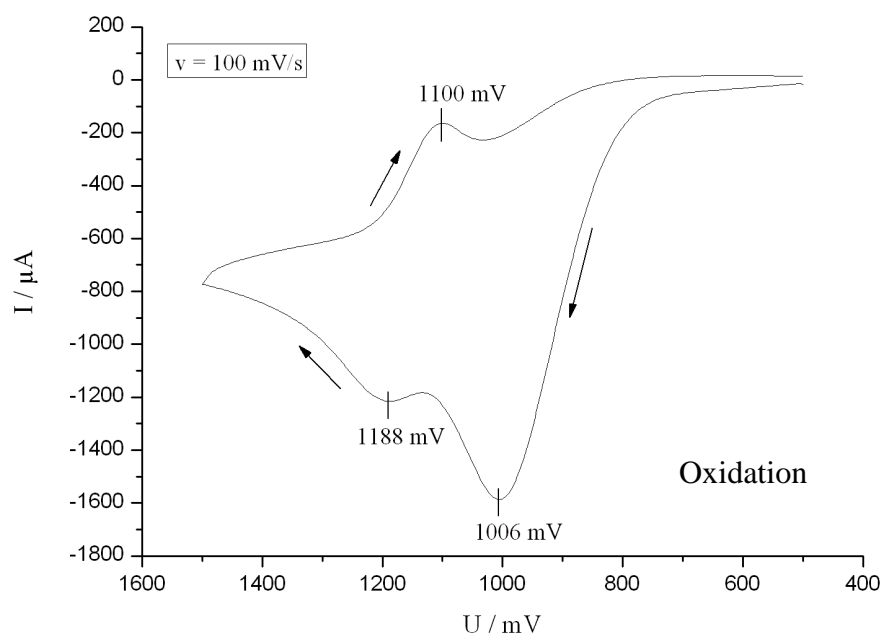
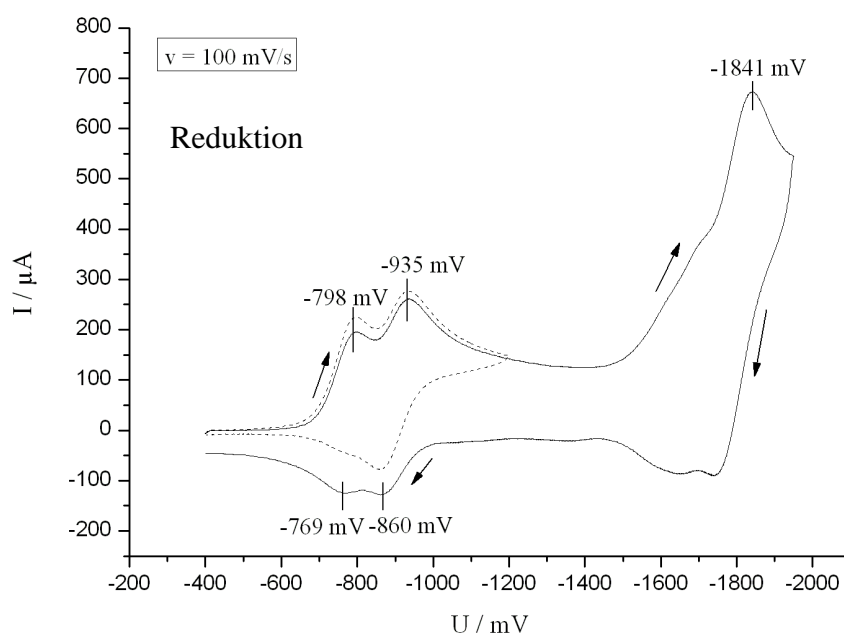


Abbildung 2.49: Cyclovoltammogramm für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (**6**) in Acetonitril

Die elektrochemischen Reaktionen des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7**) sind mit denen der zuvor beschriebenen Komplexen vergleichbar. Die Oxidation des Tetraphenylborat-Anions ( $E = 1006 \text{ mV vs. SCE}$ ) überlagert eine ansatzweise zu erkennende Redoxreaktion bei  $E = 1188 \text{ mV vs. SCE}$ , die somit nicht genauer untersucht werden kann. Wahrscheinlich handelt es sich dabei aber um die  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Oxidation. Auf der Reduktionsseite finden sich zwei Reduktionen bei  $E = -798 \text{ mV vs. SCE}$  und bei  $E = -935 \text{ mV vs. SCE}$ , die zu dicht beieinander liegen, um auf Reversibilität geprüft werden zu können (siehe Abbildung 2.51). In Analogie zu den oben beschriebenen ligandzentrierten Redoxreaktionen wird einer dieser Reduktionsprozesse der Reduktion des Bipyrimidin-Liganden zugeschrieben. Die Ursache der zweiten, dicht folgenden Reduktion ist unklar. Möglicherweise ist sie die Folge von Nebenreaktionen in der Messlösung. Außerdem wird bei  $E = -1841 \text{ mV vs. SCE}$  eine dritte irreversible Reduktion beobachtet, die der Reduktion des 2,2'-Bipyrimidin zum Dianion zugeordnet werden kann.



Abbildung 2.50: Cyclovoltammogramm für [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bpym)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN (7) in AcetonitrilAbbildung 2.51: Cyclovoltammogramm für [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bpym)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN (7) in Acetonitril

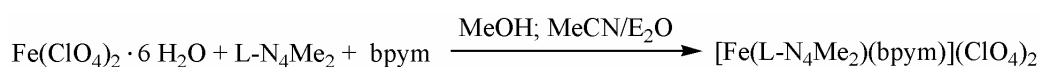
### 2.3 Synthese und Charakterisierung von ein- und zweikernigen Komplexen mit dem makrozyklischen Liganden N,N'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>) mit potentiell verbrückenden Liganden

Zur Darstellung zweikerniger Komplexe fanden diverse potentielle Brückenliganden (2,2'-Bipyrimidin, Bibenzimidazolat-Dianion, Benzimidazol-2-carboxylat-Dianion sowie 2,5-Pyrazindicarboxylat-Dianion) Verwendung. Der Ligand 2,2'-Bipyrimidin ist bereits als Brückenligand in Spincrossover-Komplexen etabliert <sup>[73-75]</sup>. Sowohl das Bibenzimidazolat-Dianion als auch das Benzimidazol-2-carboxylat-Dianion sollten (ebenso wie der Bipyrimidin-Ligand) kurze interatomare Abstände zwischen den beiden Metallionen herbeiführen und so die Kommunikation zwischen diesen beeinflussen. Da mit dem Pyridin-2-carboxylat-Anion als Ligand bereits ein eisen(II)-haltiger Spincrossover-Komplex mit einer FeN<sub>5</sub>O-Koordinationsumgebung synthetisiert werden konnte <sup>[30]</sup>, sollte durch den Einsatz des 2,5-Pyrazindicarboxylat-Dianions geklärt werden, ob auch die analoge zweikernige Spezies einen Spinübergang aufweist. Die sterisch aufwendigen *tert*-Butylsubstituenten erschweren beim Makrozyklus L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> eine Verbrückung zwischen zwei Komplexfragmenten mit diesem Pyridinophanliganden, weshalb ausschließlich der makrozyklische Ligand L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> eingesetzt wurde.

#### 2.3.1 Synthese

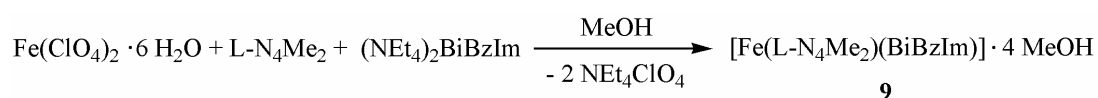
Der Einsatz des Liganden 2,2'-Bipyrimidin führte nicht wie gewünscht zu einer zweikernigen Verbindung, sondern stets zum einkernigen Komplex [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(bpym)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**8**).

Zu einer Lösung von Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O und L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> in Methanol wurde eine methanolische Lösung von 2,2'-Bipyrimidin gegeben. Der so entstandene braungrüne Niederschlag wurde abgetrennt und in Acetonitril gelöst. Langsames Eindiffundieren von Diethylether in diese Lösung ergab den Komplex [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(bpym)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**8**) in Form schwarzgrüner, analysenreiner Kristalle (Ausbeute 61 %).



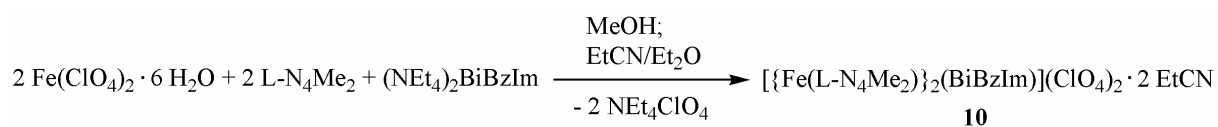
Auch durch einen Überschuss von  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  konnte die zweikernige Spezies nicht erhalten werden. Als mögliche Ursache hierfür können elektrostatische Abstoßungen zwischen den beiden jeweils zweifach positiv geladenen  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ - und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})]^{2+}$ -Fragmenten genannt werden. In zweikernigen Eisen(II)-Komplexen mit einem verbrückenden Bipyrimidin-Liganden besitzen die Eisen(II)-Ionen häufig anionische NCS- oder NCSe-Liganden, die einen Ladungsausgleich herbeiführen [73-80]. Im hier vorliegenden Fall wird durch den neutralen Bipyrimidin-Liganden die Ladung der beiden Komplexfragmente nicht ausgeglichen. Aus diesem Grund wurde Bibenzimidazol als Brückenligand verwendet, das zuvor durch Deprotonierung in das Dianion überführt wurde.

Eine Mischung von  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  in Methanol wurde mit einer methanolischen Lösung, die ein Äquivalent Bibenzimidazol enthielt und zuvor mit Tetraethylammoniumhydroxid versetzt worden war, zur Reaktion gebracht. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich tiefrot und wurde filtriert. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether kristallisierte der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})] \cdot 4 \text{MeOH}$  (**9**) analysenrein als rotschwarze Stäbchen in einer Ausbeute von 44 % aus.

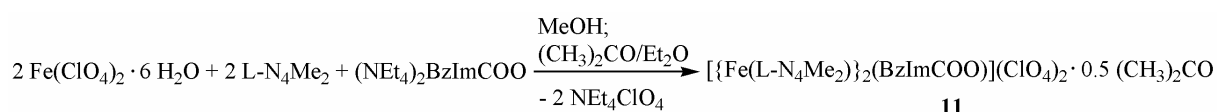


Zur Synthese zweikerniger Komplexe wurden jeweils zwei Äquivalente von  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  mit einem Äquivalent des jeweiligen Brückenliganden umgesetzt.

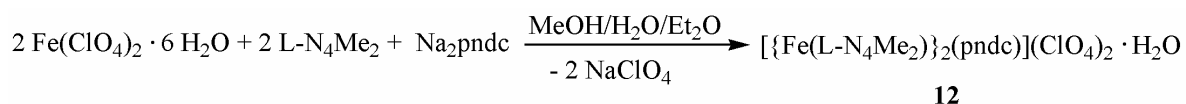
Durch Deprotonierung des Bibenzimidazols mit Tetraethylammoniumhydroxid wurde eine methanolische Lösung von Tetraethylammonium-Bibenzimidazolat hergestellt. Diese wurde mit einer Lösung von je zwei Äquivalenten  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  in Methanol umgesetzt. Dabei fiel ein ockerfarbener Niederschlag aus, der abfiltriert und in Propionitril erneut gelöst wurde. Eine Etherdiffusion in diese Lösung lieferte braune, analysenreine Nadelkristalle der Zusammensetzung  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{EtCN}$  (**10**) (Ausbeute 62 %).



In analoger Weise wurde Benzimidazol-2-carbonsäure mit Tetraethylammoniumhydroxid in Methanol deprotoniert und einer methanolischen Lösung von je zwei Äquivalenten  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  zugesetzt. Die so erhaltene hellrote Reaktionslösung wurde im Ölpumpenvakuum eingeengt, wodurch sich ein rostroter mikrokristalliner Niederschlag bildete. Dieser wurde abgetrennt und in Aceton gelöst. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether konnte der Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**11**) analysenrein als braune, rautenförmige Plättchenkristalle erhalten werden. Die Ausbeute betrug 60 %.



Der Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**) konnte synthetisiert werden, indem eine Lösung von Natrium-2,5-pyrazindicarboxylat in Wasser zu einer methanolischen Lösung von zwei Äquivalenten  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  gegeben wurde. Es war ein Farbwechsel von gelb nach tiefblauviolett zu beobachten. Nach dem Filtrieren wurde langsam Diethylether in die Lösung eindiffundiert, wodurch Komplex **12** als schwarzviolette kleine Kristalle bzw. als schwarzvioletter mikrokristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 64 % isoliert werden konnte.



Die Kristallisation von Komplex **12** gestaltete sich aufgrund seiner Schwerlöslichkeit in den meisten gängigen Lösungsmitteln schwierig. Kristallisationsversuche aus den Lösungsmitteln Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Acetonitril führten stets zu einem Pulver. Kristallines Material konnte ausschließlich durch Etherdiffusionen in eine Wasser/Methanol-Mischung (siehe oben) gewonnen werden. Ein so gewonnener Einkristall konnte röntgenstrukturanalytisch untersucht werden (vgl. Kapitel 2.3.2). Dabei stellte sich heraus, dass das Kristallgitter Lösungsmittelmoleküle enthält. Es konnte jedoch nicht geklärt werden, ob es sich dabei um Wasser- oder Methanolmoleküle handelt. Die Messwerte der Elementaranalysen verschiedener Komplexchargen lassen stets auf die Zusammensetzung  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**) für die repräsentative Querschnittsmenge

schließen. Auch die Analyse einer Probe, die mehrere Stunden einem Ölpumpenvakuum ausgesetzt war, führte zu diesem Ergebnis, so dass eine Verwitterung ausgeschlossen werden kann. Dieser Lösungsmittelgehalt der Durchschnittsmenge muss allerdings nicht zwangsläufig demjenigen des mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchten Einkristalls entsprechen. Die nachfolgend beschriebenen analytischen Untersuchungen liefern diesbezüglich Hinweise. Im Zusammenhang mit der Diskussion der Kristallstruktur wird der Komplex mit nicht definierten Kristalllösungsmitteln daher als  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2$  (**12\***) bezeichnet.

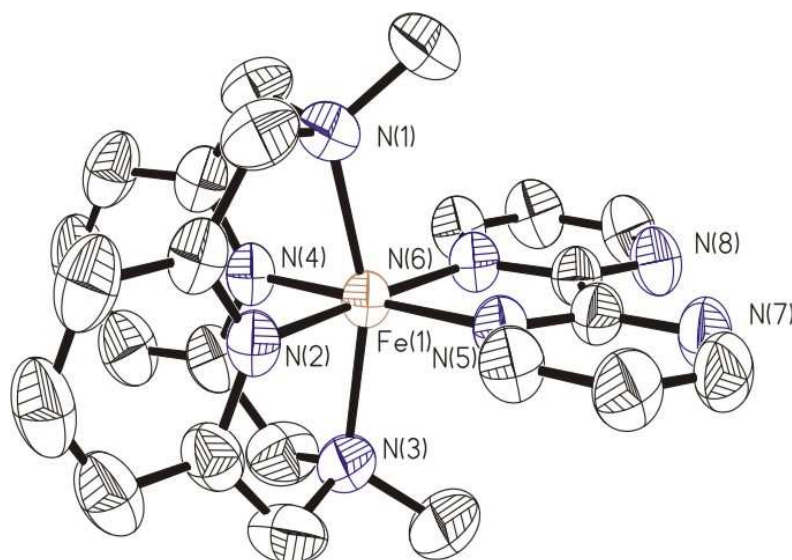
### 2.3.2 Strukturelle Eigenschaften

Für Röntgenstrukturanalysen taugliche Einkristalle der Verbindungen **8**, **9**, **10**, **11** und **12** konnten durch die oben beschriebenen Etherdiffusionen erhalten werden. Die Messungen erfolgten im Falle der zweikernigen Komplexe **10**, **11** und **12** jeweils bei verschiedenen Temperaturen. Perspektivische Ansichten der Komplexe sind in den Abbildungen 2.52 bis 2.57 gezeigt.

Für die Eisen(II)-Ionen wird in allen Komplexen jeweils eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung gefunden. Der Makrozyklus  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  stellt wiederum vier Stickstoffdonoratome zur Koordination zur Verfügung und weist die für diese Ligandklasse typische Faltung entlang der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Achse auf. Dadurch wird eine *cis*-Anordnung der beiden verbleibenden, freien Koordinationsstellen realisiert. Die Pyridin-Stickstoffatome des makrozyklischen Liganden spannen zusammen mit den Donoratomen der potentiell verbrückenden Liganden (2,2'-Bipyrimidin, Bibenzimidazolat-Dianion, Benzimidazol-2-carboxylat-Dianion sowie 2,5-Pyrazindicarboxylat-Dianion) die äquatoriale Ebene auf, die Amin-Stickstoffatome besetzen die axialen Positionen. Die Methylsubstituenten sind dabei ober- und unterhalb der vom Makrozyklus freigelassenen *cis*-Koordinationsstellen lokalisiert.

Die Kristalle des einkernigen Komplexes  $\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$  (**8**) konnten zwar röntgenstrukturanalytisch untersucht werden, jedoch war der erhaltene Datensatz von so schlechter Qualität, dass die Strukturanalyse nicht publiziert werden kann. Trotz intensiver Bemühungen konnten keine besseren Kristalle für eine publizierbare Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Diese Strukturanalyse bestätigt zwar die Bildung des einkernigen Komplexes, der die oben beschriebenen typischen Strukturmerkmale aufweist, jedoch müssen die in diesem Abschnitt diskutierten Strukturparameter als vorläufige Resultate gewertet werden. Die Fe-N-Bindungslängen betragen durchschnittlich 2.036 Å für die Fe- $\text{N}_{\text{Amin}}$ -

1.898 Å für die Fe-N<sub>Py</sub>- und 1.976 Å für die Fe-N<sub>bpy</sub>-Abstände und weisen auf einen low-spin Komplex hin. Auch der Wert des N<sub>Amin</sub>-Fe-N<sub>Amin</sub>-Winkels von 161.6° spricht für eine low-spin Verbindung.<sup>[30, 40]</sup> Die Struktur des Komplexes ist in Abbildung 2.52 gezeigt.



**Abbildung 2.52: Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpy})]^{2+}$  in **8** bei  $T = 150 \text{ K}$**

Auch wenn die ermittelten Strukturparameter an dieser Stelle nur unter Vorbehalt diskutiert werden können, so werden die spektroskopischen Untersuchungen bestätigen, dass ein low-spin Komplex vorliegt (vgl. Kapitel 2.3.3). Aufgrund der größeren Ligandenfeldstärke von L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> verglichen zu der von L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> war unter Berücksichtigung der Spincrossover-Eigenschaften des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7**) der low-spin Zustand für Komplex **8** zu erwarten.

In einer anderen Umsetzung, auf die hier wegen mangelnder Reproduzierbarkeit nicht näher eingegangen wird, fiel der Komplex in Form eines  $[\text{Na}(\text{ClO}_4)_3]^{2-}$ -Adduktes an, bei dem zusätzlich eine  $[\text{Na}(\text{ClO}_4)_3]^{2-}$ -Einheit an den Bipyrimidin-Liganden koordiniert ist. Für diese Verbindung konnte die Röntgenstrukturanalyse abgeschlossen werden. In dem Komplex, der eine kristallographisch bedingte C<sub>s</sub>-Symmetrie aufwies, wurden Fe-N<sub>Amin</sub>-Bindungslängen von  $2.065 \pm 0.003 \text{ Å}$ , Fe-N<sub>Py</sub>-Bindungslängen von  $1.905 \text{ Å}$  und Fe-N<sub>Bpy</sub>-Bindungslängen von  $1.954 \text{ Å}$  sowie ein N<sub>Amin</sub>-Fe-N<sub>Amin</sub>-Winkel von  $160.6^\circ$  ermittelt. Das Natrium-Ion ist nur schwach an die Bipyrimidin-Einheit gebunden und übt nur einen geringen Einfluss auf die Bindungsstärke des Bipyrimidin-Liganden zum Eisen(II)-Ion aus. Diese ermittelten Werte weisen ebenfalls eindeutig auf einen low-spin Komplex hin<sup>[30, 40]</sup> und stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den vorläufigen Messergebnissen für den Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2$  (**8**).

Auch bei  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})] \cdot 4 \text{ MeOH}$  (**9**) handelt es sich um einen low-spin Komplex. Die Struktur ist in Abbildung 2.53 wiedergegeben. Das Eisen(II)-Ion liegt mit einer Abweichung von  $0.002 \text{ \AA}$  in der von den vier äquatorialen Stickstoffdonoratomen aufgespannten Ebene. Der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel weicht mit  $162.2^\circ$  deutlich vom idealen Oktaederwinkel ab und liegt in der typischen Größenordnung für low-spin Eisen(II)-Komplexe mit dem Liganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ . In der äquatorialen Ebene sind die  $\text{N}_{\text{Py}}\text{-Fe-N}_{\text{Py}}$ - und  $\text{N}_{\text{BiBzIm}}\text{-Fe-N}_{\text{BiBzIm}}$ -Winkel mit  $85.6^\circ$  bzw.  $80.7^\circ$  im Vergleich zu den oktaedrischen Werten etwas verkleinert, wohingegen die beiden  $\text{N}_{\text{Py}}\text{-Fe-N}_{\text{BiBzIm}}$ -Winkel mit Werten von  $96.9^\circ$  bzw.  $96.8^\circ$  leicht aufgeweitet sind. Die Fe-N-Bindungslängen (vgl. Tabellen 2.26 und 2.27) weisen auf ein low-spin Eisen(II)-Ion hin. Sowohl der Fe- $\text{N}_{\text{Py}}$ -Abstand mit  $1.890 \pm 0.001 \text{ \AA}$  als auch der Fe- $\text{N}_{\text{Amin}}$ -Abstand mit  $2.070 \pm 0.002 \text{ \AA}$  liegen bei  $T = 150 \text{ K}$  im typischen Bindungslängenbereich für low-spin Eisen(II)-Komplexe, die an den makrozyklischen Liganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  gebunden sind. <sup>[30, 40]</sup> Ein Vergleich der Abstände zwischen den Stickstoffatomen N(5) und N(6) ( $2.572 \text{ \AA}$ ) bzw. N(7) und N(8) ( $3.152 \text{ \AA}$ ) im Bibenzimidazolat-Liganden zeigt, dass der Ligand in Richtung zum Eisen(II)-Ion gekrümmt ist. Der Unterschied zwischen den entsprechenden Abständen in Komplex **8** (N(5)-N(6):  $2.614 \text{ \AA}$  und N(7)-N(8):  $2.775 \text{ \AA}$ ) ist signifikant kleiner, das heißt der Bipyrimidin-Ligand ist aufgrund des größeren und weniger gespannten heterozyklischen Sechsrings weniger stark in Richtung des Eisen(II)-Ions gekrümmt. Bei Raumtemperatur konnte für Komplex **9** wegen der Verwitterung der Kristalle keine Messung durchgeführt werden.

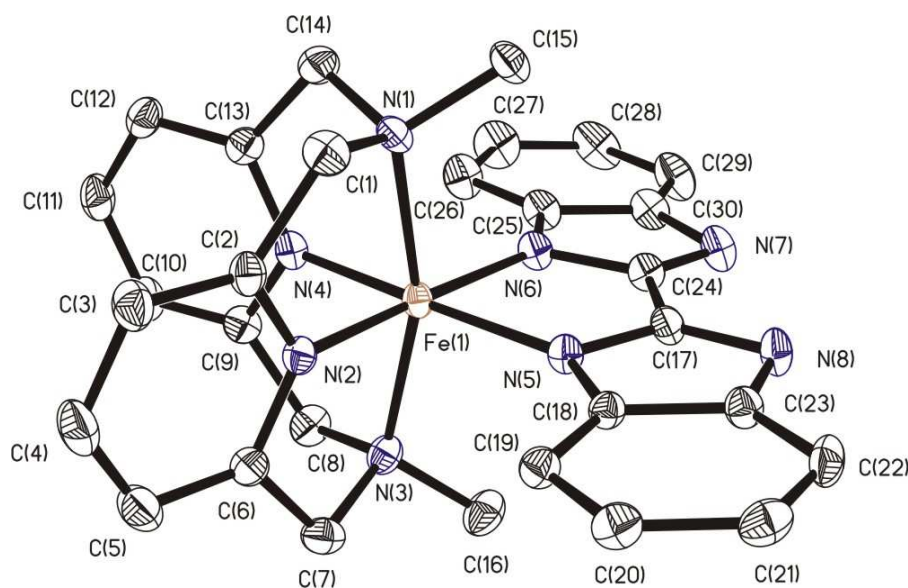


Abbildung 2.53: Perspektivische Ansicht des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})]$  in **9** bei  $T = 150 \text{ K}$

**Tabelle 2.26: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(BiBzIm)] (9)**

	<b>T = 150 K</b>
Fe(1) - N(1)	2.071 (2)
Fe(1) - N(2)	1.889 (2)
Fe(1) - N(3)	2.068 (2)
Fe(1) - N(4)	1.890 (2)
Fe(1) - N(5)	1.993 (2)
Fe(1) - N(6)	1.981 (2)
N(1) - Fe(1) - N(2)	83.20 (7)
N(1) - Fe(1) - N(3)	162.22 (6)
N(1) - Fe(1) - N(4)	83.40 (6)
N(1) - Fe(1) - N(5)	96.83 (6)
N(1) - Fe(1) - N(6)	97.33 (7)
N(2) - Fe(1) - N(3)	83.82 (7)
N(2) - Fe(1) - N(4)	85.60 (6)
N(2) - Fe(1) - N(5)	96.82 (6)
N(2) - Fe(1) - N(6)	177.46 (6)
N(3) - Fe(1) - N(4)	83.55 (6)
N(3) - Fe(1) - N(5)	96.72 (6)
N(3) - Fe(1) - N(6)	96.18 (7)
N(4) - Fe(1) - N(5)	177.58 (6)
N(4) - Fe(1) - N(6)	96.93 (6)
N(5) - Fe(1) - N(6)	80.65 (6)

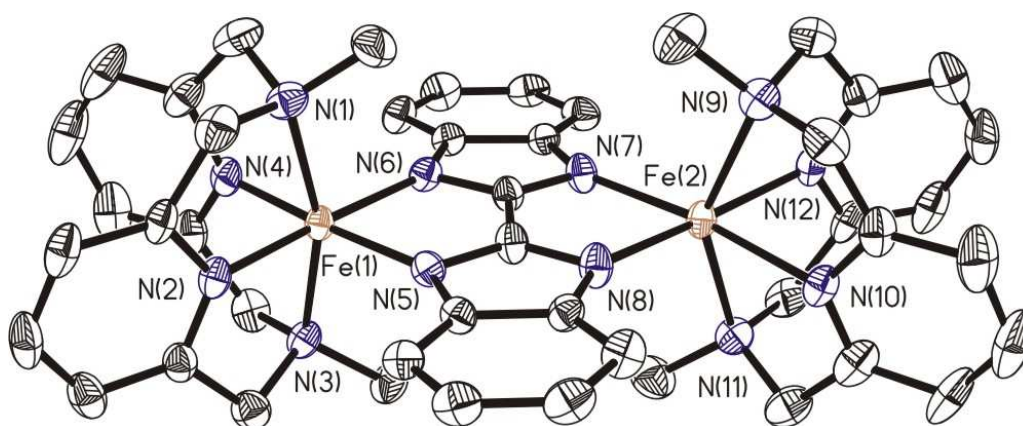
In Tabelle 2.27 werden die Bindungslängen zwischen den Stickstoffdonoratomen des Pyridinophanliganden L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> und dem Eisen(II)-Ion sowie die N<sub>Amin</sub>-Fe-N<sub>Amin</sub>-Winkel für verschiedene einkernige Komplexe noch einmal zusammengefasst und miteinander verglichen. Neben bekannten high-spin Komplexen werden auch low-spin Komplexe aufgeführt. Daraus wird eindeutig ersichtlich, dass die Verbindungen **8** und **9** bei der angegebenen Temperatur als low-spin Komplexe vorliegen.



**Tabelle 2.27: Vergleich der Fe-N-Bindungslängen (Å) und N<sub>Amin</sub>-Fe-N<sub>Amin</sub>-Winkel (°) in einkernigen Komplexen mit L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> als Ligand**

Verbindung	Fe-N <sub>Py</sub>	Fe-N <sub>Amin</sub>	N <sub>Amin</sub> -Fe-N <sub>Amin</sub>
Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(bpym)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>8</b> ); T = 150 K	1.898 ± 0.007	2.036 ± 0.056	161.6
[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(BiBzIm)] · 4 MeOH ( <b>9</b> ); T = 150 K	1.890 ± 0.001	2.070 ± 0.002	162.2
[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]; T = 173 K (low-spin) <sup>[30]</sup>	1.894 ± 0.008	2.056 ± 0.026	160.9
[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]; T = 293 K (high-spin) <sup>[30]</sup>	2.143	2.282 ± 0.001	143.6
[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(pyc)](ClO <sub>4</sub> ); T = 193 K (low-spin) <sup>[30]</sup>	1.896 ± 0.008	2.070 ± 0.004	160.9
[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(pyc)](ClO <sub>4</sub> ); T = 293 K (beginnender Übergang in den high-spin Zustand) <sup>[30]</sup>	1.951 ± 0.003	2.115 ± 0.001	156.9
[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> O (high-spin) <sup>[40]</sup>	2.177 ± 0.007	2.298 ± 0.015	142.9

Mit dem Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (**10**) konnte die erste zweikernige Spincrossover-Verbindung mit L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> als makrozyklischem Liganden synthetisiert werden. Im Gegensatz zum neutralen Liganden 2,2'-Bipyrimidin ist es mit dem zweifach negativ geladenen Bibenzimidazolat-Dianion gelungen, eine Verbrückung zwischen den zwei  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)]^{2+}$ -Fragmenten herbeizuführen. Eine perspektivische Ansicht des Komplexes ist in Abbildung 2.54 wiedergegeben.



**Abbildung 2.54: Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})]^{2+}$  in **10** bei T = 150 K**

Die Messung der Kristallstruktur wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen durchgeführt ( $T = 150\text{ K}$  und  $T = 293\text{ K}$ ). Bei Raumtemperatur weist das Komplexkation in **10** eine kristallographisch bedingte Inversionssymmetrie auf, die Koordinationsumgebungen beider Eisen(II)-Ionen sind daher identisch. Das Eisen(II)-Ion ist um  $0.007\text{ Å}$  aus der von den vier äquatorialen Stickstoffdonoratomen aufgespannten Ebene ausgelenkt. Der  $N_{\text{Amin}}\text{-Fe-}N_{\text{Amin}}$ -Winkel weicht mit  $146.9^\circ$  ebenso signifikant vom idealen Oktaederwinkel ab wie die äquatorialen Winkel. Die  $N_{\text{Py}}\text{-Fe-}N_{\text{Py}}$ - und  $N_{\text{BiBzIm}}\text{-Fe-}N_{\text{BiBzIm}}$ -Winkel sind mit  $79.7^\circ$  bzw.  $82.0^\circ$  kleiner, die beiden  $N_{\text{Py}}\text{-Fe-}N_{\text{BiBzIm}}$ -Winkel mit Werten von  $101.2^\circ$  bzw.  $98.0^\circ$  größer als die Idealwerte. Die Fe-N-Bindungslängen (vgl. Tabelle 2.28) lassen mit durchschnittlich  $2.125\text{ Å}$  bzw.  $2.250\text{ Å}$  für die Fe- $N_{\text{Py}}$ - bzw. für die Fe- $N_{\text{Amin}}$ -Bindungslängen auf einen high-spin Komplex schließen<sup>[30, 40-51]</sup>. Die Fe- $N_{\text{BiBzIm}}$ -Bindungslänge beträgt  $2.137 \pm 0.002\text{ Å}$ , der Abstand der beiden Eisen(II)-Ionen zueinander beträgt  $5.505\text{ Å}$ .

Im Unterschied zur Messung bei Raumtemperatur weist das Komplexkation in **10** bei  $T = 150\text{ K}$  kein Inversionszentrum mehr auf, die Symmetrie ist erniedrigt. Eine der drei Seiten der Elementarzelle ist im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur etwa doppelt so lange, wodurch sich auch das Volumen der Elementarzelle annähernd verdoppelt. Die Raumgruppe und das Kristallsystem bleiben hingegen unverändert. Der Fe-Fe-Abstand beträgt  $5.470\text{ Å}$ . Beide Eisen(II)-Ionen sind zwar verzerrt oktaedrisch von sechs Stickstoffdonoratomen umgeben, jedoch zeigen sich hier deutliche Unterschiede hinsichtlich der Bindungswinkel und -längen. Eines der beiden Eisen(II)-Ionen befindet sich mit einer Fe- $N_{\text{Py}}$ -Bindungslänge von  $2.139 \pm 0.012\text{ Å}$  und einer Fe- $N_{\text{Amin}}$ -Bindungslänge von  $2.273 \pm 0.013\text{ Å}$  nach wie vor im high-spin Zustand. Der  $N_{\text{Amin}}\text{-Fe-}N_{\text{Amin}}$ -Winkel beträgt  $146.7^\circ$  und ist gegenüber dem bei Raumtemperatur gefundenen Wert nahezu unverändert. Der Abstand zwischen dem Eisen(II)-Ion und den Stickstoffdonoratomen des Bibenzimidazolat-Liganden liegt mit  $2.178 \pm 0.004\text{ Å}$  in derselben Größenordnung wie bei der Messung bei  $T = 293\text{ K}$ . Das zweite Eisen(II)-Ion hingegen weist deutlich verkürzte Bindungslängen auf. Der Fe- $N_{\text{Py}}$ - und der Fe- $N_{\text{Amin}}$ -Abstand stimmen mit  $1.906 \pm 0.002\text{ Å}$  bzw.  $2.087 \pm 0.008\text{ Å}$  gut mit den Werten für den analogen einkernigen low-spin Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})]\cdot 4\text{ MeOH}$  (**9**) überein (vgl. Tabelle 2.26). Auch die Fe- $N_{\text{BiBzIm}}$ -Bindungslänge von  $2.045 \pm 0.001\text{ Å}$  ist gegenüber derjenigen beim high-spin Eisen(II)-Ion signifikant kleiner. Umgekehrt liegen der mit  $161.5^\circ$  auffällig größere  $N_{\text{Amin}}\text{-Fe-}N_{\text{Amin}}$ -Winkel wie auch die äquatorialen Bindungswinkel näher an den idealen Oktaederwerten. Diese Daten sprechen dafür, dass sich dieses Eisen(II)-Ion im low-spin Zustand befindet.

In Tabelle 2.28 ist eine genaue Auflistung der Strukturparameter für den Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (**10**) wiedergegeben. Im Falle der Messung bei  $T = 150 \text{ K}$  wird dabei das low-spin Eisen(II)-Ion als Fe(1) bezeichnet, das high-spin Eisen(II)-Ion als Fe(2).

**Tabelle 2.28: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in**

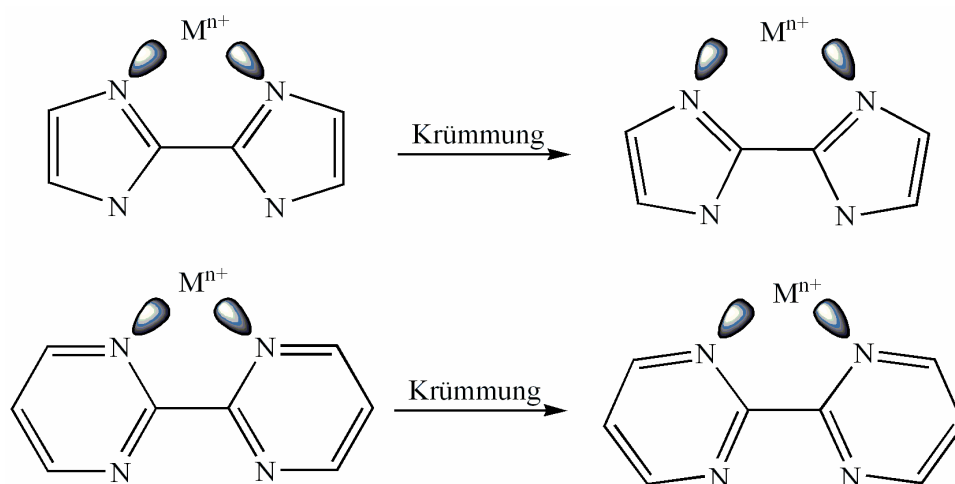
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (**10**)

T = 150 K		T = 150 K		T = 293 K	
Fe(1) - N(1)	2.095 (5)	Fe(2) - N(9)	2.260 (5)	Fe(1) - N(1)	2.262 (3)
Fe(1) - N(2)	1.908 (4)	Fe(2) - N(10)	2.127 (5)	Fe(1) - N(2)	2.133 (2)
Fe(1) - N(3)	2.079 (5)	Fe(2) - N(11)	2.286 (5)	Fe(1) - N(3)	2.238 (3)
Fe(1) - N(4)	1.904 (5)	Fe(2) - N(12)	2.151 (5)	Fe(1) - N(4)	2.116 (3)
Fe(1) - N(5)	2.045 (5)	Fe(2) - N(8)	2.182 (5)	Fe(1) - N(5)	2.135 (2)
Fe(1) - N(6)	2.044 (4)	Fe(2) - N(7)	2.174 (5)	Fe(1) - N(6A)	2.139 (2)
N(1)-Fe(1)-N(2)	82.70 (20)	N(9)-Fe(2)-N(10)	77.72 (19)	N(1)-Fe(1)-N(2)	76.42 (12)
N(1)-Fe(1)-N(3)	161.54 (19)	N(9)-Fe(2)-N(11)	146.72 (18)	N(1)-Fe(1)-N(3)	146.89 (12)
N(1)-Fe(1)-N(4)	83.50 (20)	N(9)-Fe(2)-N(12)	77.29 (18)	N(1)-Fe(1)-N(4)	77.37 (13)
N(1)-Fe(1)-N(5)	94.27 (19)	N(9)-Fe(2)-N(8)	93.40 (19)	N(1)-Fe(1)-N(5)	95.56 (12)
N(1)-Fe(1)-N(6)	99.92 (19)	N(9)-Fe(2)-N(7)	109.42 (19)	N(1)-Fe(1)-N(6A)	109.88 (12)
N(2)-Fe(1)-N(3)	83.38 (19)	N(10)-Fe(2)-N(11)	77.17 (19)	N(2)-Fe(1)-N(3)	77.74 (10)
N(2)-Fe(1)-N(4)	85.13 (19)	N(10)-Fe(2)-N(12)	79.61 (18)	N(2)-Fe(1)-N(4)	79.71 (9)
N(2)-Fe(1)-N(5)	96.69 (18)	N(10)-Fe(2)-N(8)	95.10 (18)	N(2)-Fe(1)-N(5)	101.19 (8)
N(2)-Fe(1)-N(6)	177.30 (20)	N(10)-Fe(2)-N(7)	172.70 (20)	N(2)-Fe(1)-N(6A)	172.80 (11)
N(3)-Fe(1)-N(4)	83.30 (20)	N(11)-Fe(2)-N(12)	76.99 (19)	N(3)-Fe(1)-N(4)	77.95 (12)
N(3)-Fe(1)-N(5)	99.39 (19)	N(11)-Fe(2)-N(8)	110.25 (19)	N(3)-Fe(1)-N(5)	109.52 (11)
N(3)-Fe(1)-N(6)	94.06 (18)	N(11)-Fe(2)-N(7)	96.69 (18)	N(3)-Fe(1)-N(6A)	95.13 (11)
N(4)-Fe(1)-N(5)	176.90 (20)	N(12)-Fe(2)-N(8)	170.04 (18)	N(4)-Fe(1)-N(5)	172.52 (12)
N(4)-Fe(1)-N(6)	95.33 (18)	N(12)-Fe(2)-N(7)	102.97 (17)	N(4)-Fe(1)-N(6A)	98.00 (9)
N(5)-Fe(1)-N(6)	82.96 (17)	N(7)-Fe(2)-N(8)	83.31 (17)	N(5)-Fe(1)-N(6A)	81.97 (8)

Ein Vergleich der C-N-Bindungslängen innerhalb des Bibenzimidazolat-Liganden (1.335 Å, 1.348 Å, 1.351 Å und 1.354 Å) zeigt, dass die Lagen der C-N-Doppelbindungen nicht lokalisierbar sind. Die negative Ladung ist also delokalisiert und nicht speziell auf der Seite des high-spin oder des low-spin Eisen(II)-Ions angeordnet.

Außerdem ist noch erwähnenswert, dass der interatomare Abstand der beiden Stickstoffatome im Bibenzimidazolat-Liganden, die an das high-spin Eisen(II)-Ion koordinieren, mit 2.895 Å

deutlich größer ist als der interatomare Abstand der an das low-spin Eisen(II)-Ion koordinierenden Stickstoffdonoratome (2.709 Å). Die entsprechenden Abstände betragen bei Raumtemperatur jeweils 2.803 Å, was genau dem Mittelwert der beiden Abstände bei tiefer Temperatur entspricht. Der Bibenzimidazolat-Ligand ist also in Richtung zum low-spin Eisen(II)-Ion gekrümmt. Dieser Effekt wird auch beim zuvor beschriebenen einkernigen Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})] \cdot 4 \text{ MeOH}$  (**9**) beobachtet und könnte als Ursache dafür gewertet werden, dass - wie magnetische Untersuchungen (vgl. Kapitel 2.3.4) bestätigen - der low-spin/low-spin Zustand nicht erreicht wird. Die Krümmung des Liganden und die damit verbundene einseitige Aufweitung des interatomaren Abstandes der Stickstoffdonoratome führen nämlich zu einer schlechteren Überlappung der Ligand- und Metallorbitale (vgl. Abbildung 2.55). Die Orbitale der Stickstoffdonoratome im heterocyclischen Fünfring des Bibenzimidazolat-Liganden sind durch die Krümmung weiter vom Eisen(II)-Ion abgewandt. Im low-spin Fall würde das Eisen(II)-Ion näher an den Brückenliganden heranrücken, was zu einer noch schlechteren Überlappung führen würde. Daher wird der high-spin Zustand gegenüber dem low-spin Zustand stabilisiert und sozusagen „fixiert“. Im Falle eines Brückenliganden mit heterozyklischen Sechsringen, wie z.B. 2,2'-Bipyrimidin, würde eine Krümmung aufgrund des größeren und weniger gespannten Sechsrings eine weniger drastische Abwinklung der Ligandorbitale zur Folge haben. So sind mit 2,2'-Bipyrimidin als Brückenligand mehrere Beispiele für zweikernige Eisen(II)-Komplexe mit vollständigen high-spin/high-spin  $\rightarrow$  low-spin/low-spin Übergängen bekannt <sup>[73-80]</sup>.



**Abbildung 2.55: Auswirkung der Ligandkrümmung für fünf- und sechsgliedrige Heterozyklen (schematisch)**

Der zweikernige Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (**10**) weist somit einen high-spin/high-spin  $\rightarrow$  high-spin/low-spin Übergang auf. Dabei ist hervorzuheben, dass im Feststoff bei  $T = 150 \text{ K}$  die beiden Eisenionen in den unterschiedlichen Spinzuständen genau lokalisiert sind und keine statistischen Fehlorderungen im Kristallgitter beobachtet werden. Es kann also kein Gemisch aus high-spin/high-spin und low-spin/low-spin Komplexen vorliegen. Ein ähnliches Beispiel wurde 2005 von *Brooker et al.* beschrieben<sup>[81]</sup>. Dabei handelt es sich um den zweikernigen Eisen(II)-Komplex  $[\text{Fe}_2(\text{pmat})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$  ( $\text{pmat} = 4\text{-Amino-3,5-bis}\{[(2\text{-pyridylmethyl})\text{amino}]\text{methyl}\}4H\text{-1,2,4-triazol}$ ), in dem die beiden Eisenionen durch zwei Triazol-Einheiten verbrückt sind. Auch für diesen Komplex wird ein high-spin/high-spin  $\rightarrow$  high-spin/low-spin Übergang beobachtet. Der low-spin/low-spin Zustand wird hier ebenfalls nicht erreicht, was wiederum mit dem heterozyklischen Fünfring als Brückenligand zusammenhängen könnte. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die beiden Triazol-Einheiten nicht direkt miteinander verbunden sind, wohingegen im Bibenzimidazol-Dianion die beiden Benzimidazol-Untereinheiten über eine C-C-Bindung verknüpft sind.

Im Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**11**) ist das Benzimidazol-2-carboxylat-Dianion als Brückenligand eingesetzt. Auch hier wurden Messungen der Kristallstruktur bei verschiedenen Temperaturen ( $T = 150 \text{ K}$  und  $T = 293 \text{ K}$ ) durchgeführt. Eine perspektivische Ansicht der Struktur des Komplexes ist in Abbildung 2.56 gezeigt.

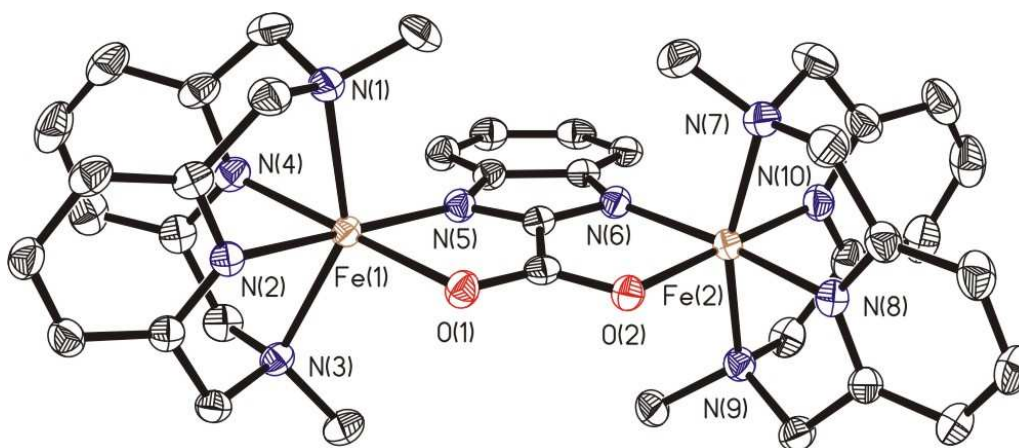


Abbildung 2.56: Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})]^{2+}$  in **11** bei  $T = 150 \text{ K}$

Verbindung **11** enthält im Gegensatz zu Komplex **10** kein kristallographisch bedingtes Symmetrieelement, das die beiden Komplex-Fragmente ineinander überführt. Für beide Eisen(II)-Ionen ist eine verzerrt oktaedrische  $\text{FeN}_5\text{O}$ -Koordinationsumgebung realisiert. Die äquatoriale Ebene wird jeweils von den beiden Pyridinstickstoffatomen des makrozyklischen Liganden sowie vom Stickstoff- und Sauerstoffdonoratom des Benzimidazol-2-carboxylat-Dianions aufgespannt. Die jeweilige mittlere Abweichung von der Ebene beträgt bei Raumtemperatur für das erste Eisen(II)-Ion  $0.045 \text{ \AA}$ , für das zweite nur  $0.006 \text{ \AA}$ . Die beiden Ebenen sind um  $11.9^\circ$  gegeneinander geneigt. Der Abstand der beiden Eisen(II)-Ionen zueinander beträgt  $5.480 \text{ \AA}$ . Die Betrachtung der Fe-N-Bindungslängen und der Bindungswinkel zeigt, dass bei  $T = 293 \text{ K}$  zwei high-spin Eisen(II)-Ionen vorliegen. Für das erste Eisen(II)-Ion finden sich durchschnittliche  $\text{Fe-N}_{\text{Py}}$ - und  $\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Abstände von  $2.140 \text{ \AA}$  bzw.  $2.262 \text{ \AA}$ . Die entsprechenden Bindungslängen für das zweite Eisen(II)-Ion betragen  $2.108 \text{ \AA}$  bzw.  $2.248 \text{ \AA}$ . Die  $\text{Fe-N}_{\text{Py}}$ -Abstände sind beim zweiten Eisen(II)-Ion also etwas kürzer. Die  $\text{Fe-N}_{\text{BzImCOO}}$ -Abstände sind mit  $2.092 \text{ \AA}$  und  $2.093 \text{ \AA}$  gleich groß, die Abstände zwischen den Eisen(II)-Ionen und dem jeweiligen Sauerstoffdonoratom nehmen mit  $2.134 \text{ \AA}$  und  $2.144 \text{ \AA}$  annähernd gleiche Werte an. Sowohl die C-O-Bindungslängen ( $1.250 \text{ \AA}$  und  $1.261 \text{ \AA}$ ) als auch die C-N-Bindungslängen ( $1.330 \text{ \AA}$  und  $1.335 \text{ \AA}$ ) im Benzimidazol-2-carboxylat-Dianion sind annähernd gleich groß, was jeweils auf eine Delokalisierung der negativen Ladungen hinweist. Die  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel zeigen mit  $146.6^\circ$  bzw.  $147.5^\circ$  die für ein high-spin Eisen(II)-Ion typische, deutliche Abweichung vom Oktaederwert. <sup>[30, 40]</sup>

Die zweite Messung bei  $T = 150 \text{ K}$  zeigt deutliche Veränderungen. Während eines der beiden Eisen(II)-Ionen im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur nahezu unveränderte Bindungslängen aufweist (mittlerer  $\text{Fe-N}_{\text{Py}}$ -Abstand  $2.148 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ; mittlerer  $\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Abstand  $2.262 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ;  $\text{Fe-N}_{\text{BzImCOO}}$ -Abstand  $2.096 \text{ \AA}$ ; Fe-O-Abstand  $2.170 \text{ \AA}$ ), sind die vom zweiten Eisen(II)-Ion ausgehenden Bindungen signifikant kürzer. Der durchschnittliche  $\text{Fe-N}_{\text{Py}}$ -Abstand ist deutlich unter  $2 \text{ \AA}$  gesunken und beträgt nur noch  $1.893 \pm 0.006 \text{ \AA}$ . Für den  $\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Abstand wird ein Wert von  $2.071 \pm 0.007 \text{ \AA}$  gefunden. Der  $\text{Fe-N}_{\text{BzImCOO}}$ -Abstand ergibt sich hier zu  $1.999 \text{ \AA}$  und auch der Fe-O-Abstand ist mit  $2.044 \text{ \AA}$  deutlich kleiner. Demgegenüber ist der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel mit  $162.1^\circ$  größer als beim anderen Eisen(II)-Ion ( $146.8^\circ$ ). Anhand dieser Datenlage ist ersichtlich, dass das erste Eisen(II)-Ion nach wie vor im high-spin Zustand vorliegt, das zweite jedoch bei tiefer Temperatur zum low-spin Zustand gewechselt ist. <sup>[30, 40]</sup> Auch bei  $T = 150 \text{ K}$  sind die negativen Ladungen im Benzimidazol-2-carboxylat-Dianion delokalisiert. Die C-O-Abstände ( $1.257 \text{ \AA}$  und  $1.275 \text{ \AA}$ )

sowie die C-N-Abstände (1.325 Å und 1.344 Å) unterscheiden sich nur geringfügig voneinander.

Ausgewählte Strukturparameter sind in den Tabellen 2.29 und 2.30 zusammengefasst. In Tabelle 2.30 wird das high-spin Eisen(II)-Ion als Fe(1) bezeichnet, das low-spin Eisen(II)-Ion als Fe(2).

**Tabelle 2.29: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in**

**[{Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(BzImCOO)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·0.5 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (11)**

T = 293 K		T = 293 K	
Fe(1) - N(1)	2.265 (3)	Fe(2) - N(7)	2.242 (3)
Fe(1) - N(2)	2.143 (2)	Fe(2) - N(8)	2.107 (2)
Fe(1) - N(3)	2.258 (2)	Fe(2) - N(9)	2.254 (2)
Fe(1) - N(4)	2.136 (2)	Fe(2) - N(10)	2.108 (3)
Fe(1) - N(5)	2.092 (2)	Fe(2) - N(6)	2.093 (2)
Fe(1) - O(1)	2.144 (2)	Fe(2) - O(2)	2.134 (2)
N(1) - Fe(1) - N(2)	77.12 (9)	N(7) - Fe(2) - N(8)	77.65 (10)
N(1) - Fe(1) - N(3)	146.64 (9)	N(7) - Fe(2) - N(9)	147.53 (10)
N(1) - Fe(1) - N(4)	77.74 (10)	N(7) - Fe(2) - N(10)	78.29 (11)
N(1) - Fe(1) - N(5)	102.94 (9)	N(7) - Fe(2) - N(6)	109.44 (10)
N(1) - Fe(1) - O(1)	97.05 (9)	N(7) - Fe(2) - O(2)	94.75 (10)
N(2) - Fe(1) - N(3)	77.13 (9)	N(8) - Fe(2) - N(9)	77.53 (9)
N(2) - Fe(1) - N(4)	79.62 (9)	N(8) - Fe(2) - N(10)	80.44 (10)
N(2) - Fe(1) - N(5)	175.36 (8)	N(8) - Fe(2) - N(6)	171.99 (9)
N(2) - Fe(1) - O(1)	95.33 (8)	N(8) - Fe(2) - O(2)	95.11 (8)
N(3) - Fe(1) - N(4)	77.07 (9)	N(9) - Fe(2) - N(10)	77.22 (10)
N(3) - Fe(1) - N(5)	104.42 (9)	N(9) - Fe(2) - N(6)	97.09 (9)
N(3) - Fe(1) - O(1)	106.12 (8)	N(9) - Fe(2) - O(2)	108.00 (9)
N(4) - Fe(1) - N(5)	104.96 (9)	N(10) - Fe(2) - N(6)	104.34 (9)
N(4) - Fe(1) - O(1)	173.39 (9)	N(10) - Fe(2) - O(2)	172.37 (9)
N(5) - Fe(1) - O(1)	80.05 (8)	O(2) - Fe(2) - N(6)	80.81 (8)

**Tabelle 2.30: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in**  
**[{Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(BzImCOO)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·0.5 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (**11**)**

T = 150 K		T = 150 K	
Fe(1) - N(1)	2.263 (2)	Fe(2) - N(7)	2.077 (2)
Fe(1) - N(2)	2.151 (2)	Fe(2) - N(8)	1.898 (2)
Fe(1) - N(3)	2.261 (2)	Fe(2) - N(9)	2.064 (2)
Fe(1) - N(4)	2.144 (2)	Fe(2) - N(10)	1.887 (2)
Fe(1) - N(5)	2.096 (2)	Fe(2) - N(6)	1.999 (2)
Fe(1) - O(1)	2.170 (2)	Fe(2) - O(2)	2.044 (2)
N(1) - Fe(1) - N(2)	77.17 (7)	N(7) - Fe(2) - N(8)	83.20 (8)
N(1) - Fe(1) - N(3)	146.84 (7)	N(7) - Fe(2) - N(9)	162.14 (8)
N(1) - Fe(1) - N(4)	77.66 (7)	N(7) - Fe(2) - N(10)	83.58 (9)
N(1) - Fe(1) - N(5)	101.06 (7)	N(7) - Fe(2) - N(6)	99.67 (8)
N(1) - Fe(1) - O(1)	98.72 (7)	N(7) - Fe(2) - O(2)	94.48 (7)
N(2) - Fe(1) - N(3)	77.10 (7)	N(8) - Fe(2) - N(9)	83.68 (8)
N(2) - Fe(1) - N(4)	79.55 (7)	N(8) - Fe(2) - N(10)	86.06 (8)
N(2) - Fe(1) - N(5)	175.83 (7)	N(8) - Fe(2) - N(6)	173.53 (8)
N(2) - Fe(1) - O(1)	95.85 (6)	N(8) - Fe(2) - O(2)	91.15 (7)
N(3) - Fe(1) - N(4)	77.41 (7)	N(9) - Fe(2) - N(10)	83.47 (8)
N(3) - Fe(1) - N(5)	105.87 (7)	N(9) - Fe(2) - N(6)	94.65 (7)
N(3) - Fe(1) - O(1)	104.38 (6)	N(9) - Fe(2) - O(2)	97.85 (7)
N(4) - Fe(1) - N(5)	103.86 (7)	N(10) - Fe(2) - N(6)	99.99 (8)
N(4) - Fe(1) - O(1)	174.63 (7)	N(10) - Fe(2) - O(2)	176.77 (7)
N(5) - Fe(1) - O(1)	80.63 (6)	O(2) - Fe(2) - N(6)	82.86 (7)

Wie für Komplex **10** wird auch für [{Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(BzImCOO)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·0.5 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (**11**) ein high-spin/high-spin→high-spin/low-spin Übergang beobachtet. Nur eines der beiden Eisen(II)-Ionen wechselt den Spinzustand. Wiederum kann in der Kristallstruktur bei tiefer Temperatur das low-spin Eisen(II)-Ion eindeutig von dem high-spin Eisen(II)-Ion unterschieden werden. Komplex **11** ist ein weiteres Beispiel einer Spincrossover-Verbindung, bei der eine N<sub>5</sub>O-Koordination der Eisen(II)-Ionen vorliegt. Die beiden einkernigen Komplexe [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(gly)](ClO<sub>4</sub>)·MeCN und [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(pyc)](ClO<sub>4</sub>) sind die ersten Vertreter, die diese für Eisen(II)-Spincrossover-Komplexe unübliche Koordinationsumgebung aufweisen <sup>[30]</sup>. Mit der Darstellung von Verbindung **11** konnte die FeN<sub>5</sub>O-Koordination auf eine zweikernige Spincrossover-Spezies übertragen werden.

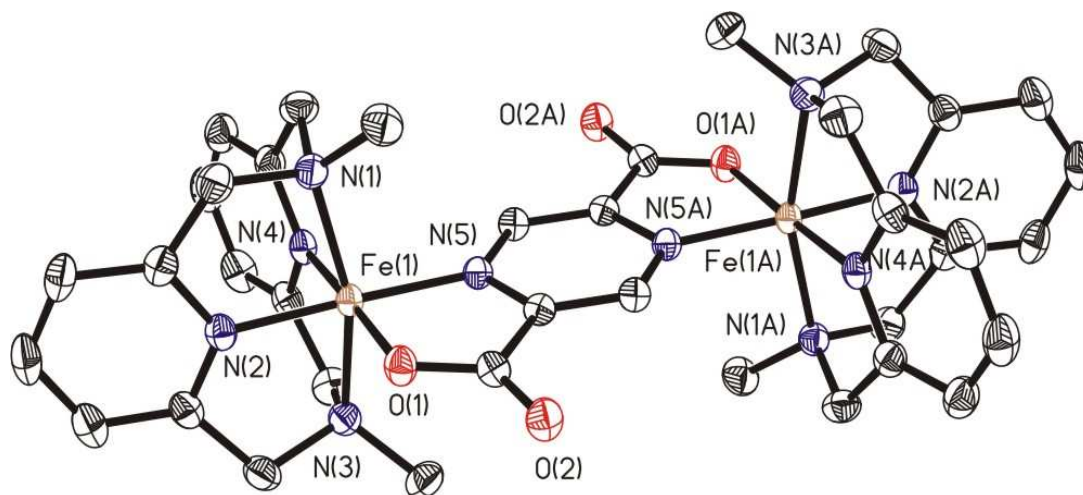


Erwähnenswert ist außerdem, dass der interatomare Abstand zwischen dem Stickstoff- und dem Sauerstoffdonoratom im Benzimidazolcarboxylat-Liganden auf der Seite des high-spin Eisen(II)-Ions mit 2.760 Å signifikant größer ist als auf der Seite des low-spin Eisen(II)-Ions (2.675 Å). Der Unterschied fällt aber wesentlich kleiner aus als in Komplex **10**, was unter Umständen auf die fehlende Rigidität der Carboxylat-Funktion hinsichtlich der Bindungswinkel zurückzuführen ist. So variieren beim Spinübergang die Bindungswinkel an der C-C-Brücke für den fünfgliedrigen Heterozyklus um maximal 1°, während sich die Bindungswinkel an der Carboxylatgruppe drastischer unterscheiden. Bei T = 293 K nehmen die O-C-C-Winkel mit 116.3° und 116.4° gleiche Werte an. Bei T = 150 K hingegen ist der Winkel auf der Seite zum high-spin Eisen(II)-Ion mit 117.9° deutlich aufgeweitet, der Winkel auf der Seite des low-spin Eisen(II)-Ions ist mit 114.7° signifikant verkleinert. Demgegenüber ist der O-C-O-Bindungswinkel bei beiden Temperaturen nahezu identisch (127.3° bei T = 150 K; 127.4° bei T = 293 K). Der Ligand ist also - wie auch der Bibenzimidazol-Ligand in Komplex **10** - in Richtung zum low-spin Eisen(II)-Ion gekrümmt, wobei hauptsächlich die Carboxylat-Gruppe für die Krümmung verantwortlich ist. In analoger Weise kann dies als Erklärung für den Verbleib im high-spin/low-spin Zustand bei tiefen Temperaturen herangezogen werden. Bei Raumtemperatur betragen die interatomaren Abstände zwischen den Stickstoff- und Sauerstoffdonoratomen 2.724 Å und 2.740 Å.

Der Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**) ist eine weitere zweikernige Spezies mit N<sub>5</sub>O-Koordination der beiden Eisen(II)-Ionen und stellt sozusagen die „Verdopplung“ des Spincrossover-Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$  <sup>[30]</sup> dar. Die Kristallisation dieser Verbindung hat sich als äußerst schwierig erwiesen, da in den meisten Fällen nur ein mikrokristalliner Feststoff erhalten werden konnte. Ein für eine Röntgenstrukturanalyse tauglicher Einkristall konnte letztlich durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in die Reaktionslösung erhalten werden.

Die Messungen wurden bei T = 193 K und bei T = 293 K durchgeführt. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass sich in der Kristallpackung mehrere Hohlräume befinden, welche teils partiell mit teils fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen besetzt sind. Eine genaue Zuordnung, ob es sich dabei um Wasser- oder Methanolmoleküle handelt, ist kristallographisch nicht möglich. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erwähnt wurde, muss der anhand reproduzierbarer Elementaranalysen ermittelte Lösungsmittelgehalt der repräsentativen Querschnittsmenge  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**) nicht zwangsläufig demjenigen des mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchten Einkristalls

entsprechen. Daher wird der Komplex in der folgenden Diskussion der Kristallstruktur allgemein als  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2$  (**12\***) bezeichnet. In Abbildung 2.57 ist die Struktur des Komplexkations gezeigt.



**Abbildung 2.57:** Perspektivische Ansicht des Komplexkations  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})]^{2+}$  in **12\*** bei  $T = 193 \text{ K}$

Das Komplexkation weist eine kristallographisch bedingte Inversionssymmetrie auf. Beide Eisen(II)-Ionen haben somit identische Eigenschaften. Wie üblich ist die typische Faltung des makrozyklischen Liganden entlang der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Achse zu erkennen. Das Eisen(II)-Ion ist bei  $T = 193 \text{ K}$  um  $0.011 \text{ \AA}$  aus der von den äquatorialen Donoratomen aufgespannten Ebene ausgelenkt. Der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel beträgt  $161.4^\circ$ . Der Abstand der beiden Eisen(II)-Ionen zueinander ist mit  $6.619 \text{ \AA}$  um mehr als  $1 \text{ \AA}$  größer als in den beiden zweikernigen Komplexen **10** und **11**. Sowohl der  $\text{Fe-N}_{\text{Py}}$ -Abstand mit  $1.899 \pm 0.006 \text{ \AA}$  als auch der  $\text{Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Abstand mit  $2.069 \pm 0.002 \text{ \AA}$  lassen auf einen low-spin Komplex schließen <sup>[30, 40]</sup>. Diese Werte stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Bindungslängen im einkernigen Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ , der bei  $T = 193 \text{ K}$  als low-spin Komplex vorliegt. Der direkte Vergleich der Fe-N- und Fe-O-Bindungslängen beider Verbindungen ist in Tabelle 2.31 wiedergegeben. Während für beide Verbindungen die Abstände des Eisen(II)-Ions zu den Stickstoffatomen des Pyridinophanliganden sowie zum Sauerstoffdonoratom nahezu identisch sind, ist der  $\text{Fe-N}_{\text{Pndc}}$ -Abstand mit  $1.918 \text{ \AA}$  sogar noch deutlich kürzer als der entsprechende  $\text{Fe-N}_{\text{Pyc}}$ -Abstand.

**Tabelle 2.31:** Vergleich der Fe-N- bzw. Fe-O-Bindungslängen (Å) in  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2$  (**12\***) und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$

$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>12*</b> ) T = 193 K		$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$ <sup>[29]</sup> T = 193 K	
Fe-N <sub>Py</sub>	1.899 ± 0.006	Fe-N <sub>Py</sub>	1.896 ± 0.008
Fe-N <sub>Amin</sub>	2.069 ± 0.002	Fe-N <sub>Amin</sub>	2.070 ± 0.004
Fe-N <sub>Pndc</sub>	1.918 (2)	Fe-N <sub>Pyc</sub>	1.952 (3)
Fe-O	1.976 (2)	Fe-O	1.968 (2)

Die Messung bei T = 293 K unterscheidet sich fast gar nicht von derjenigen bei T = 193 K. Auch hier tritt ein kristallographisch bedingtes Inversionszentrum auf. Die Bindungslängen und -winkel sind gegenüber der Messung bei tiefer Temperatur nahezu unverändert (vgl. Tabelle 2.32). Der Komplex **12\*** liegt somit immer noch als low-spin/low-spin-Verbindung vor. Ein Spinübergang kann anhand der Röntgenstrukturanalyse nicht festgestellt werden.

Jedoch zeigen magnetische Untersuchungen, die später diskutiert werden (vgl. Kapitel 2.3.4), dass es sich bei  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**) um einen Spincrossover-Komplex handelt. Diese widersprüchlichen Befunde können anhand von Lösungsmittelleffekten erklärt werden. Aufgrund der Erfahrung, dass im Kristallgitter eingebaute Lösungsmittelmoleküle einen drastischen Einfluss auf das Spincrossover-Verhalten ausüben können, und der Tatsache, dass in den nachfolgend beschriebenen magnetischen Untersuchungen stets ein Spinübergang beobachtet werden kann, ist davon auszugehen, dass es sich bei dem untersuchten Kristall wahrscheinlich nicht um ein repräsentatives Beispiel der Durchschnittsmenge des Feststoffs handelt. Das heißt, dass der Lösungsmittelgehalt dieses Kristalls (**12\***) vermutlich von demjenigen der mikrokristallinen Substanz (Zusammensetzung nach Elementaranalyse:  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**)) abweicht, wodurch ein unterschiedliches magnetisches Verhalten hervorgerufen wird. In diesem Falle wird der Spinübergang im Kristall unterdrückt und der low-spin Zustand stabilisiert. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 2.32 aufgelistet.

**Tabelle 2.32: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in**  
 **$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2$  (**12\***)**

T = 193 K		T = 293 K	
Fe(1) - N(1)	2.067 (2)	Fe(1) - N(1)	2.064 (3)
Fe(1) - N(2)	1.904 (2)	Fe(1) - N(2)	1.904 (3)
Fe(1) - N(3)	2.071 (2)	Fe(1) - N(3)	2.071 (3)
Fe(1) - N(4)	1.893 (2)	Fe(1) - N(4)	1.892 (3)
Fe(1) - N(5)	1.918 (2)	Fe(1) - N(5)	1.918 (3)
Fe(1) - O(1)	1.976 (2)	Fe(1) - O(1)	1.969 (3)
N(1) - Fe(1) - N(2)	82.75 (9)	N(1) - Fe(1) - N(2)	82.73 (13)
N(1) - Fe(1) - N(3)	161.44 (9)	N(1) - Fe(1) - N(3)	161.21 (13)
N(1) - Fe(1) - N(4)	83.06 (9)	N(1) - Fe(1) - N(4)	82.86 (13)
N(1) - Fe(1) - N(5)	97.37 (9)	N(1) - Fe(1) - N(5)	97.31 (12)
N(1) - Fe(1) - O(1)	98.52 (8)	N(1) - Fe(1) - O(1)	98.55 (12)
N(2) - Fe(1) - N(3)	83.14 (9)	N(2) - Fe(1) - N(3)	83.10 (13)
N(2) - Fe(1) - N(4)	85.34 (9)	N(2) - Fe(1) - N(4)	85.70 (13)
N(2) - Fe(1) - N(5)	175.99 (9)	N(2) - Fe(1) - N(5)	175.56 (13)
N(2) - Fe(1) - O(1)	93.61 (8)	N(2) - Fe(1) - O(1)	93.14 (12)
N(3) - Fe(1) - N(4)	83.83 (9)	N(3) - Fe(1) - N(4)	83.83 (14)
N(3) - Fe(1) - N(5)	97.54 (8)	N(3) - Fe(1) - N(5)	97.76 (12)
N(3) - Fe(1) - O(1)	94.35 (8)	N(3) - Fe(1) - O(1)	94.49 (13)
N(4) - Fe(1) - N(5)	98.66 (9)	N(4) - Fe(1) - N(5)	98.71 (12)
N(4) - Fe(1) - O(1)	177.99 (8)	N(4) - Fe(1) - O(1)	178.06 (12)
N(5) - Fe(1) - O(1)	82.40 (8)	N(5) - Fe(1) - O(1)	82.45 (11)

In Tabelle 2.33 sind die Fe-N<sub>Py</sub>- und Fe-N<sub>Amin</sub>-Abstände für die Komplexe **8**, **9**, **10**, **11** und für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2$  (**12\***) noch einmal zusammengefasst und werden mit den entsprechenden Werten bekannter high-spin Komplexe und low-spin Komplexe verglichen. Aus dem Vergleich geht hervor, dass die Verbindungen **8**, **9** und **12\*** bei den angegebenen Temperaturen im low-spin Zustand vorliegen. Für die zweikernigen Komplexe **10** und **11** wird anhand der Fe-N-Bindungslängen jeweils ein high-spin/high-spin→high-spin/low-spin Übergang festgestellt.

**Tabelle 2.33: Vergleich der Fe-N-Bindungslängen (Å) in Komplexen mit L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> als Ligand**

Verbindung	Fe-N <sub>Py</sub>	Fe-N <sub>Amin</sub>	N <sub>Amin</sub> -Fe-N <sub>Amin</sub>
Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(bpym)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>8</b> ); T = 150 K	1.898 ± 0.007	2.036 ± 0.056	161.6
[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(BiBzIm)] · 4 MeOH ( <b>9</b> ); T = 150 K	1.890 ± 0.001	2.070 ± 0.002	162.2
[{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (BiBzIm)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2 EtCN ( <b>10</b> ); T = 150 K	1.906 ± 0.002 bzw. 2.139 ± 0.012	2.087 ± 0.008 bzw. 2.273 ± 0.013	161.5 bzw. 146.7
[{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (BiBzIm)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2 EtCN ( <b>10</b> ); T = 293 K	2.125 Å	2.250 Å	146.9
[{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (BzImCOO)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 0.5 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO ( <b>11</b> ); T = 150 K	1.893 ± 0.006 bzw. 2.148 ± 0.004	2.071 ± 0.007 bzw. 2.262 ± 0.001	162.1 bzw. 146.8
[{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (BzImCOO)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 0.5 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO ( <b>11</b> ); T = 293 K	2.108 ± 0.001 bzw. 2.140 ± 0.004	2.248 ± 0.006 bzw. 2.262 ± 0.004	147.5 bzw. 146.6
[{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (pndc)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>12*</b> ); T = 193 K	1.899 ± 0.006	2.069 ± 0.002	161.4
[{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (pndc)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>12*</b> ); T = 293 K	1.898 ± 0.006	2.068 ± 0.004	161.2
[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]; T = 173 K (low-spin) <sup>[30]</sup>	1.894 ± 0.008	2.056 ± 0.026	160.9
[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ]; T = 293 K (high-spin) <sup>[30]</sup>	2.143	2.282 ± 0.001	143.6
[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(pyc)](ClO <sub>4</sub> ); T = 193 K (low-spin) <sup>[30]</sup>	1.896 ± 0.008	2.070 ± 0.004	160.9
[Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> O (high-spin) <sup>[40]</sup>	2.177 ± 0.007	2.298 ± 0.015	142.9
[{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (μ-O <sub>2</sub> CPh) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> (high-spin) <sup>[40]</sup>	2.157 ± 0.012	2.291 ± 0.004	143.9
[{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(O <sub>2</sub> CPh) <sub>2</sub> (μ-O)] <sup>2+</sup> (high-spin) <sup>[40]</sup>	2.145 ± 0.029	2.307 ± 0.034	141.9 bzw. 145.4

### 2.3.3 Spektroskopische Untersuchungen

#### IR-Spektroskopie

Der Vergleich der IR-Spektren der Verbindungen **8**, **9**, **10**, **11** und **12** mit dem Spektrum des analogen Dichloroeisen(II)-Komplex [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O bestätigt die Koordination des Diazapyridinophanliganden an das Metallzentrum. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 2.34 wiedergegeben. Neben den für den gebundenen Makrozyklus typischen Banden wird in den Spektren der Komplexe **8**, **10**, **11** und **12** jeweils eine intensive, breite Bande bei

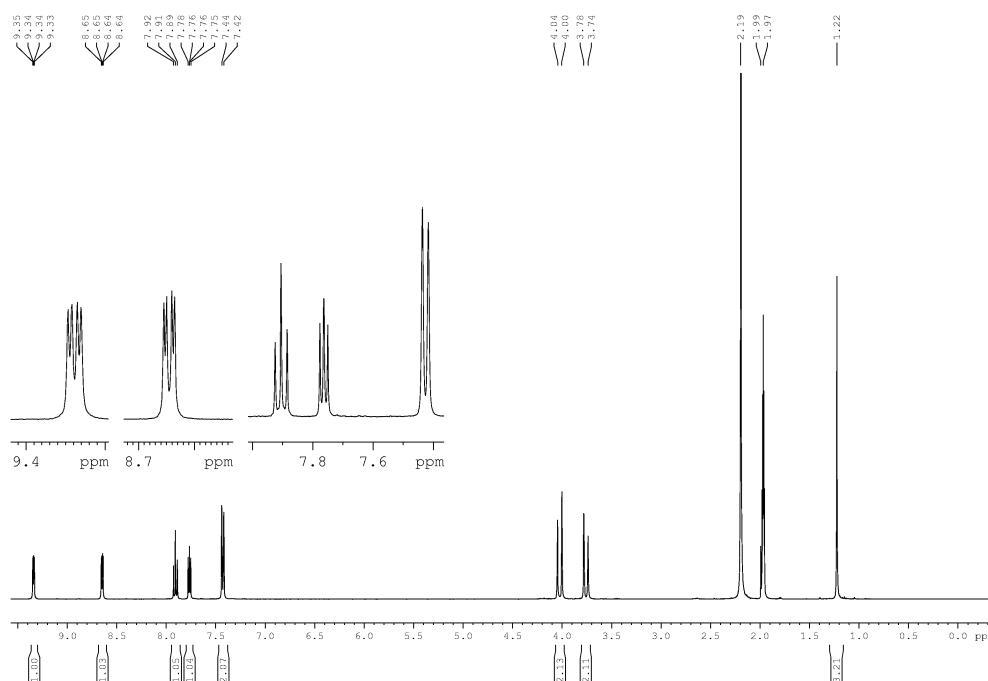
$\nu = 1090 \text{ cm}^{-1}$  detektiert, die von den Perchlorat-Anionen stammt. Darüber hinaus wird für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**11**) bei  $\nu = 1604 \text{ cm}^{-1}$  und für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**) bei  $\nu = 1662 \text{ cm}^{-1}$  jeweils eine intensive Bande detektiert, die auf die C=O-Valenzschwingung der verbrückenden (Komplex **11**) bzw. einzähnig koordinierenden (Komplex **12**) Carboxylatgruppe zurückzuführen ist. Im Spektrum von Komplex **11** kann außerdem die C-O-Valenzschwingung der Carboxylatfunktion bei  $\nu = 1335 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Eine genaue Zuordnung der entsprechenden Bande ist im Falle von Verbindung **12** nicht möglich.<sup>[52]</sup>

**Tabelle 2.34:** Vergleich der IR-Daten [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Komplexe 8, 9, 10, 11 und 12 mit  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

8	9	10	11	12	$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[40]</sup>
2968			2965	2967	2973
2909	2915	2919	2917	2923	2909
1632	1636		1707	1662	
1611	1604	1604	1604	1603	1597
1574	1569			1589	1582
1547	1532				
1481	1471	1473	1497	1477	1474
1458	1443	1447	1457	1452	1447
1400		1411			
1380		1384	1377	1372	1380
	1349	1348			
	1328		1335	1324	
	1296	1298		1294	
	1286				
	1254	1252	1221		1215
	1160		1163	1168	1166
1143		1143			1155
	1101				1107
1088		1091	1091	1088	1082
1018	1029	1021	1020	1021	1020
	1007	1006	1006		1013
988	977				982
					957
873	862	870	867	872	875
				834	
811			800	803	810
792	789	799			796
753	746	754	758	763	760
625		624	624	623	

NMR-Spektroskopie

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bestätigt die Bildung eines diamagnetischen einkernigen Komplexes. Die Pyridin-Protonen des makrozyklischen Liganden werden als Triplett bei  $\delta = 7.91$  ppm (t, 2 H, 4-PyH;  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz) und als Dublett bei  $\delta = 7.43$  ppm (d, 4 H, 3,5-PyH<sub>2</sub>;  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz) detektiert. Für die Methylenprotonen wird ein AB-System beobachtet. Die Protonen treten bei  $\delta = 4.02$  ppm (d, 4 H;  $^2J_{\text{HH}} = 16.8$  Hz) und bei  $\delta = 3.76$  ppm (d, 4 H;  $^2J_{\text{HH}} = 16.8$  Hz) in Resonanz. Die Protonen der beiden Methylsubstituenten werden als Singulett bei  $\delta = 1.22$  ppm (6 H) detektiert. Daneben ergeben die Protonen des Bipyrimidin-Liganden drei Signale. Dies belegt, dass der Ligand nicht verbrückend koordiniert. Die Signale der Protonen erscheinen jeweils als Doppeldoublets. Bei  $\delta = 7.63$  ppm (dd, 2 H, 4-PymH;  $^3J_{\text{HH}} = 4.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz) werden die beiden Protonen in der para-ständigen Position beobachtet. Die Signale der Protonen in der meta-ständigen Position erscheinen bei  $\delta = 8.65$  ppm (dd, 2 H, 5-PymH;  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz) und bei  $\delta = 9.34$  ppm (dd, 2 H, 3-PymH;  $^3J_{\text{HH}} = 4.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 2.58 dargestellt.



**Abbildung 2.58:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$

Von Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})] \cdot 4 \text{ MeOH}$  (**9**) konnte wegen der schlechten Löslichkeit der Substanz kein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhalten werden.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der zweikernigen Komplexe **10**, **11** und **12** weisen eine Vielzahl von verbreiterten Signalen auf, die auf paramagnetische Verbindungen hinweisen. Dies ist besonders für die magnetischen Eigenschaften von  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**) aufschlussreich, da die Röntgenstrukturanalyse auf einen low-spin Komplex schließen lässt, wohingegen in Lösung eine high-spin Verbindung vorliegt. Eine Dissoziation in paramagnetische  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{D}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Fragmente kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Im Spektrum von  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (**10**) sind zusätzlich zu den verbreiterten Signalen die Signale des im Kristall eingebauten Propionitrils zu erkennen. Die Methylenprotonen treten als Quartett bei  $\delta = 2.39 \text{ ppm}$  in Resonanz, die Signale der Methylprotonen erscheinen als Triplett bei  $\delta = 1.23 \text{ ppm}$ . Ebenso wird für die Methylprotonen des im Kristallgitter von  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**11**) enthaltenen Acetonmoleküls ein Singulett bei  $\delta = 2.14 \text{ ppm}$  detektiert. Beide Komplexe bleiben in Lösung als zweikernige Einheiten erhalten, da im NMR-Spektrum keine Signale der durch eine Dissoziation entstehenden diamagnetischen  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$ -Spezies beobachtet werden. In Tabelle 2.35 sind die NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe **8**, **10**, **11** und **12** zusammengefasst.

Tabelle 2.35: NMR-Daten (ppm) der Komplexe **8**, **10**, **11** und **12**;Lösungsmittel  $\text{CD}_3\text{CN}$  (**8**, **10**, **11**),  $\text{D}_2\text{O}$  (**12**)

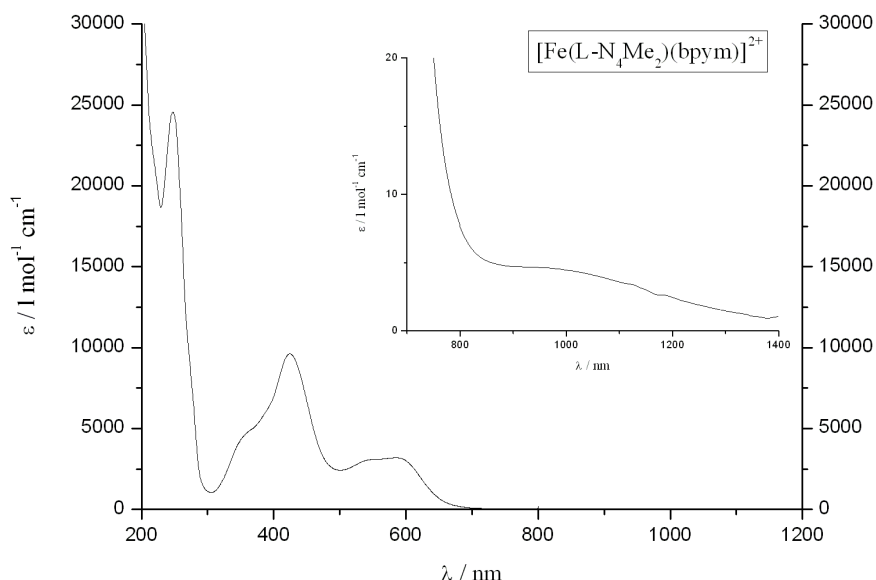
Verbindung	Chemische Verschiebung in ppm
$\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>8</b> )	$\text{L-N}_4\text{Me}_2$ : 7.91 ppm (t, 2 H; $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ ), 7.43 ppm (d, 4 H; $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ ); 4.02 ppm (d, 4 H; $^2J_{\text{HH}} = 16.8 \text{ Hz}$ ), 3.76 ppm (d, 4 H; $^2J_{\text{HH}} = 16.8 \text{ Hz}$ ); 1.22 ppm (6 H) $\text{Bpym}$ : 9.34 ppm (dd, 2 H; $^3J_{\text{HH}} = 4.7 \text{ Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$ ) 8.65 ppm (dd, 2 H; $^3J_{\text{HH}} = 5.7 \text{ Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$ ) 7.63 ppm (dd, 2 H; $^3J_{\text{HH}} = 4.7 \text{ Hz}$ , $^3J_{\text{HH}} = 5.7 \text{ Hz}$ )
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$ ( <b>10</b> )	107.22, 89.02, 54.53, 31.71, 25.35, 0.74, -21.14; Propionitril: 2.39 (q, 2 H), 1.23 (t, 3 H)
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ( <b>11</b> )	118.54, 109.65, 100.56, 83.37, 74.09, 67.96, 27.26, 20.74, -4.94, -6.72, -29.24; Aceton: 2.14 (s)
$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>12</b> )	117.55, 105.70, 65.00, 11.80, 11.33, 9.05, 8.33, 7.31, 7.00, 5.91, 4.31, 4.06, 3.81, 3.41, -12.84



UV-Vis-Spektroskopie

Von allen Komplexen wurden UV-Vis-Spektren angefertigt. Als Lösungsmittel für die Komplexe **8**, **10**, **11** und **12** diente Acetonitril. Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})]\cdot 4 \text{ MeOH}$  (**9**) wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit in Methanol gemessen. Die jeweiligen Spektren sind in Abbildung 2.59 bis 2.61 dargestellt.

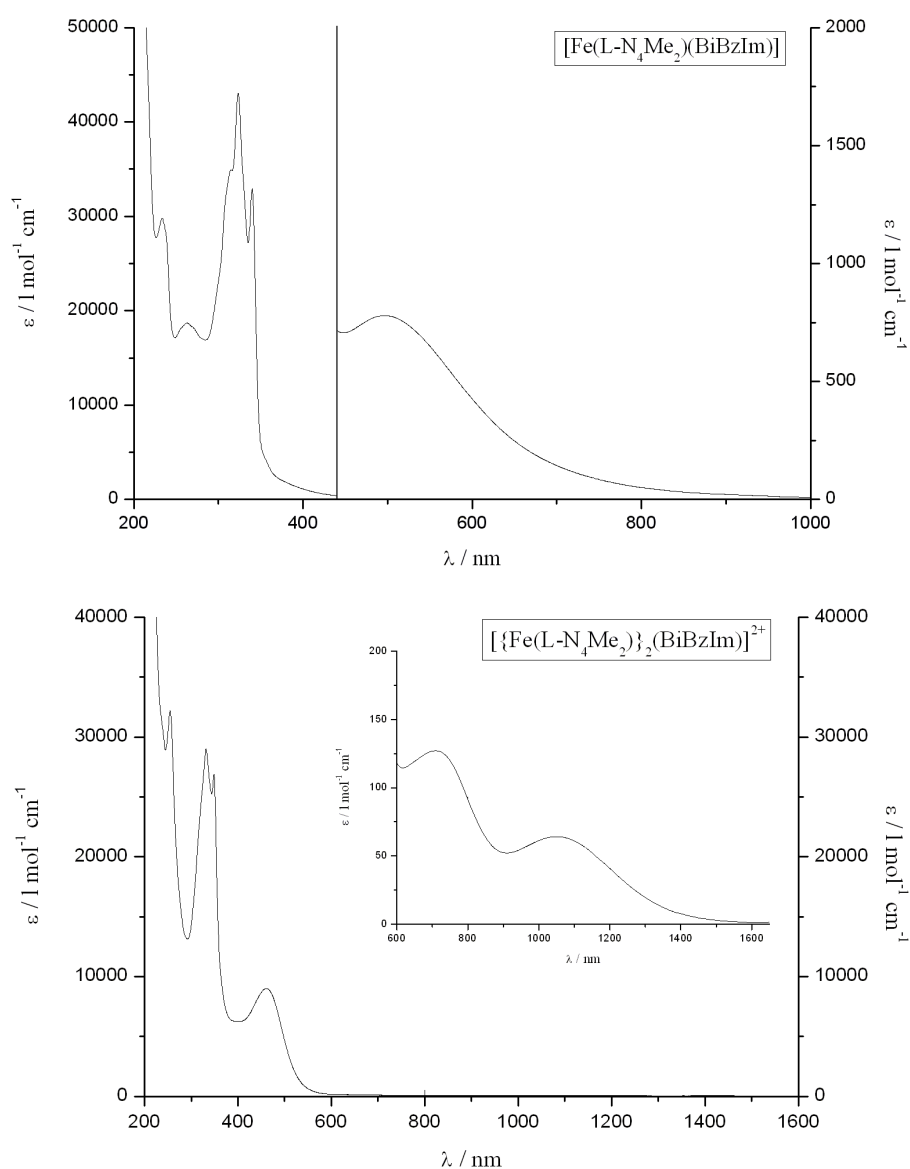
Im UV-Vis-Spektrum des low-spin Komplexes  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$  (**8**) (siehe Abbildung 2.59) wird bei  $\lambda = 944 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{M}} = 4.64 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) eine schwache Bande detektiert, die von einem d-d-Übergang herrührt. Der zweite zu erwartende d-d-Übergang wird von vorausgehenden, intensiveren Banden verdeckt. Sowohl die intensive Bande bei  $\lambda = 585 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{M}} = 3420 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) mit einer Schulter bei  $\lambda = 555 \text{ nm}$  (sh;  $\epsilon_{\text{M}} = 3310 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) als auch die Bande bei  $\lambda = 424 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{M}} = 9520 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), der zwei Schultern bei  $\lambda = 393 \text{ nm}$  (sh;  $\epsilon_{\text{M}} = 6360 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) und bei  $\lambda = 362 \text{ nm}$  (sh;  $\epsilon_{\text{M}} = 4940 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) vorausgehen, können aufgrund ihrer Lage und ihres molaren Extinktionskoeffizienten sowie wegen der elektronischen Begebenheiten (low-spin  $d^6$ -Ion und leere  $\pi^*$ -Ligandorbitale) auf MLCT-Übergänge zwischen dem Eisen(II)-Ion und dem Bipyrimidin- bzw. dem Pyridinophanliganden zurückgeführt werden [30, 54, 55]. Darüber hinaus zeigt das Spektrum eine intensive Bande bei  $\lambda = 247 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{M}} = 24600 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), die wahrscheinlich von einer intra-Ligand-Elektronenanregung oder einem Charge-Transfer-Übergang stammt.



**Abbildung 2.59:** UV-Vis-Spektrum von Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$  (**8**) in Acetonitril

Das Elektronenanregungsspektrum von Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})]\cdot 4 \text{ MeOH}$  (**9**) (siehe Abbildung 2.60) musste in Methanol aufgenommen werden. Im Spektrum sind aufgrund der Überlagerung mit Ausläufern der intensiveren Banden keine d-d-Banden zu

erkennen. Bei  $\lambda = 496 \text{ nm}$  ( $\epsilon_M = 779 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) wird eine Bande detektiert, die aufgrund ihrer Lage und ihrem molaren Extinktionskoeffizienten einem MLCT-Übergang zwischen dem Eisen(II)-Ion und dem Bibenzimidazolat-Liganden zugeordnet werden kann [54, 82, 83]. Darüber hinaus werden im Bereich von 200 nm bis 400 nm fünf sehr intensive Banden beobachtet, deren Ursache vermutlich Charge-Transfer- oder aber  $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw.  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im Bibenzimidazolat- bzw. im Pyridinophanliganden sind [82, 83]. Im Einzelnen befinden sich diese Banden bei  $\lambda = 233 \text{ nm}$  ( $\epsilon_M = 29800 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda = 263 \text{ nm}$  ( $\epsilon_M = 18700 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda = 315 \text{ nm}$  (sh;  $\epsilon_M = 34900 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda = 323 \text{ nm}$  ( $\epsilon_M = 43100 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) und bei  $\lambda = 340 \text{ nm}$  ( $\epsilon_M = 32900 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).



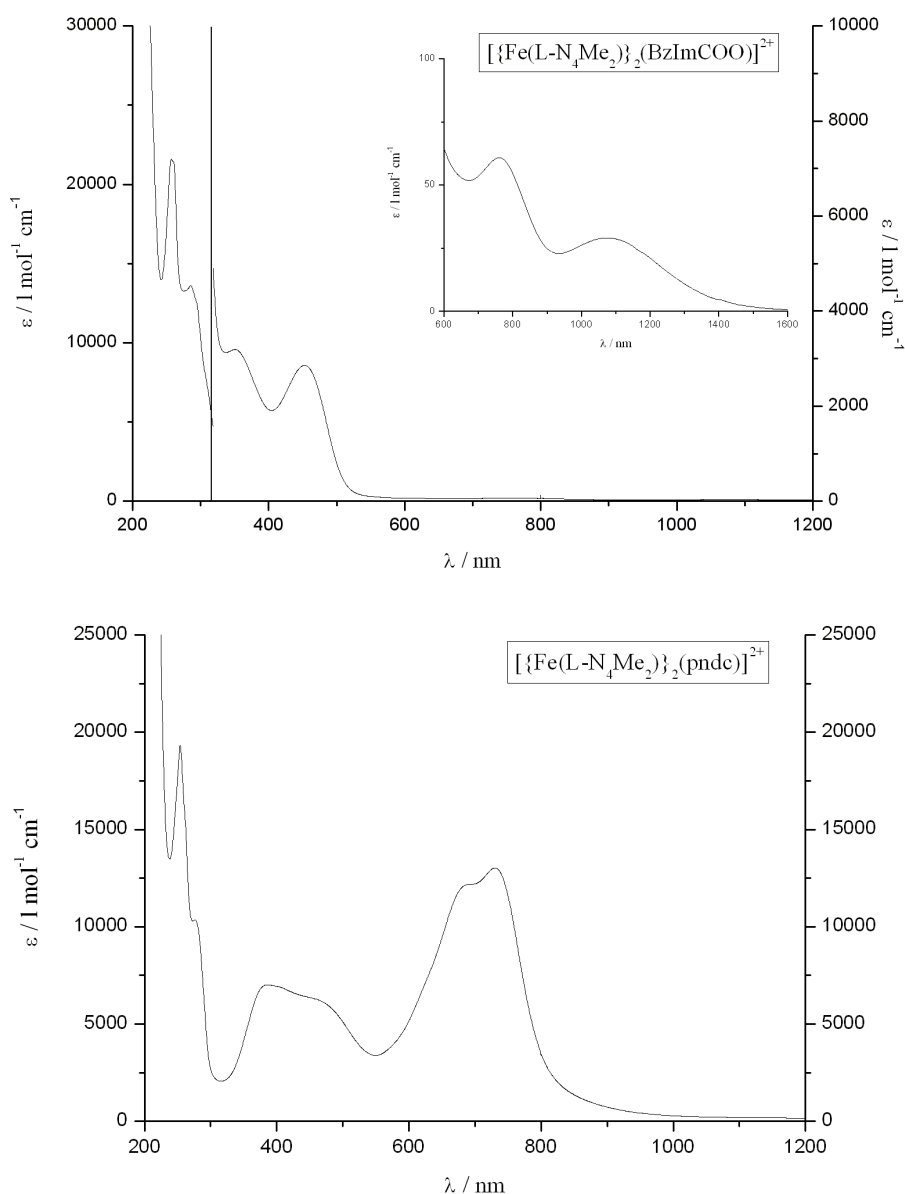
**Abbildung 2.60:** UV-Vis-Spektren der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})]\cdot 4 \text{ MeOH}$  (9) in Methanol und  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2\cdot 2 \text{ EtCN}$  (10) in Acetonitril

Wie aufgrund der Aufspaltung des angeregten Zustands  $^5E_g$  in einen  $^5A_{1g}$ - und einen  $^5B_{1g}$ -Zustand erwartet werden kann, weist das Elektronenanregungsspektrum des zweikernigen Komplexes  $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(BiBzIm)](ClO_4)_2 \cdot 2 EtCN$  (**10**) zwei d-d-Banden bei  $\lambda = 708$  nm ( $\epsilon_M = 127 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und bei  $\lambda = 1052$  nm ( $\epsilon_M = 64.2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) auf. Der Energieunterschied zwischen beiden Übergängen beträgt  $\Delta E = 4618 \text{ cm}^{-1}$  und ist damit deutlich kleiner als der in den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Komplexen, die den sterisch aufwendigeren Makrozyklus  $L-N_4^tBu_2$  beinhalten. Dies ist auf den kleineren Unterschied zwischen axialer und äquatorialer Ligandenfeldstärke in Komplex **10** zurückzuführen. Der Makrozyklus  $L-N_4Me_2$  besitzt aufgrund der sterisch weniger anspruchsvollen Methylsubstituenten eine größere axiale Ligandenfeldstärke als der Ligand  $L-N_4^tBu_2$ . Die Differenz zwischen diesem axialen Anteil des Ligandenfeldes und dem durch die Pyridineinheiten und die Co-Liganden erzeugten äquatorialen Anteil ist daher kleiner und bewirkt eine geringere Aufspaltung des angeregten Zustands.

Ähnlich wie die einkernige Verbindung **9** zeigt das Elektronenanregungsspektrum im Bereich von 200 nm bis 400 nm drei sehr intensive Banden bei  $\lambda = 254$  nm ( $\epsilon_M = 32200 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda = 332$  nm ( $\epsilon_M = 29000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und bei  $\lambda = 349$  nm ( $\epsilon_M = 26900 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (siehe Abbildung 2.60). Diese resultieren wahrscheinlich aus intra-Ligand-Elektronenanregungen im Bibenzimidazolat-Dianion bzw. im Pyridinophanliganden oder aber Charge-Transfer-Übergängen<sup>[30, 82, 83]</sup>. Die ebenfalls intensive Bande bei  $\lambda = 461$  nm ( $\epsilon_M = 9010 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ist in Analogie zu Komplex **9** einem MLCT-Übergang zuzuschreiben<sup>[54, 82, 83]</sup>.

Im UV-Vis-Spektrum von  $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(BzImCOO)](ClO_4)_2 \cdot 0.5 (CH_3)_2CO$  (**11**) (siehe Abbildung 2.61) werden bei  $\lambda = 761$  nm ( $\epsilon_M = 60.8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und bei  $\lambda = 1075$  nm ( $\epsilon_M = 29.0 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) zwei d-d-Banden beobachtet, deren Energieunterschied mit einem Wert von  $\Delta E = 3839 \text{ cm}^{-1}$  signifikant kleiner ist als der für Verbindung **10** gefundene Wert. Dies ist auf die geringere Ligandenfeldstärke des Benzimidazol-2-carboxylat-Dianions im Vergleich zu der des Bibenzimidazolat-Dianion zurückzuführen (Ligandenfeldstärke für einen NO-Donoratomsatz schwächer als für einen NN-Donoratomsatz), wodurch sich die Werte der äquatorialen und axialen Ligandenfeldstärken einander annähern. Des Weiteren werden bei  $\lambda = 350$  nm ( $\epsilon_M = 3190 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und bei  $\lambda = 453$  nm ( $\epsilon_M = 2860 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) zwei Banden beobachtet, die in Analogie zu Komplex **10** MLCT-Übergängen zwischen den Eisen(II)-Ionen und dem makrozyklischen Liganden bzw. dem Benzimidazol-2-carboxylat-Dianion zugeordnet werden<sup>[30, 54]</sup>. Außerdem zeigt das Spektrum zwei intensive Banden bei  $\lambda = 257$  nm ( $\epsilon_M = 21600 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und bei  $\lambda = 286$  nm ( $\epsilon_M = 13600 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), für die

als mögliche Ursache entweder Charge-Transfer- oder intra-Ligand-Elektronenübergänge in Frage kommen.



**Abbildung 2.61: UV-Vis-Spektren der Komplexe  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (11) und  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12) in Acetonitril**

Im UV-Vis-Spektrum von Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12) (siehe Abbildung 2.61) können die zwei zu erwartenden d-d-Übergänge nicht beobachtet werden, da sie sehr wahrscheinlich von den Ausläufern der wesentlich intensiveren Charge-Transfer-Banden überdeckt werden. Der Komplex weist eine intensive Bande bei  $\lambda = 731 \text{ nm}$  ( $\epsilon_M = 13000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) auf, der eine Schulter bei  $\lambda = 688 \text{ nm}$  (sh;  $\epsilon_M = 12200 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) vorausgeht. Diese Banden können aufgrund ihrer Lage und ihrer molaren Extinktionskoeffizienten Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet werden. Die intensive Bande bei

$\lambda = 385 \text{ nm}$  ( $\epsilon_M = 7020 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) mit nachfolgender Schulter bei  $\lambda = 454 \text{ nm}$  (sh;  $\epsilon_M = 6330 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) ist vermutlich ebenfalls auf einen Charge-Transfer-Übergang zurückzuführen. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um MLCT-Übergänge.<sup>[54]</sup> Daneben wird eine intensive Bande bei  $\lambda = 254 \text{ nm}$  ( $\epsilon_M = 19300 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) mit einer nachfolgenden Schulter bei  $\lambda = 276 \text{ nm}$  (sh;  $\epsilon_M = 10300 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) detektiert. Diese stammen vermutlich von Charge-Transfer- oder von ligandzentrierten  $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw.  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen.

### 2.3.4 Magnetische Untersuchungen und Mößbauer-Spektroskopie

Nur für die zweikernigen Komplexe **10**, **11** und **12** wurden jeweils SQUID-magnetometrische und Mößbauer-spektroskopische Messungen durchgeführt. Auf eine Untersuchung der diamagnetischen low-spin Komplexe **8** und **9** wurde verzichtet.

#### SQUID-Magnetometrie

In Abbildung 2.62 ist die Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für den zweikernigen Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (**10**) dargestellt.

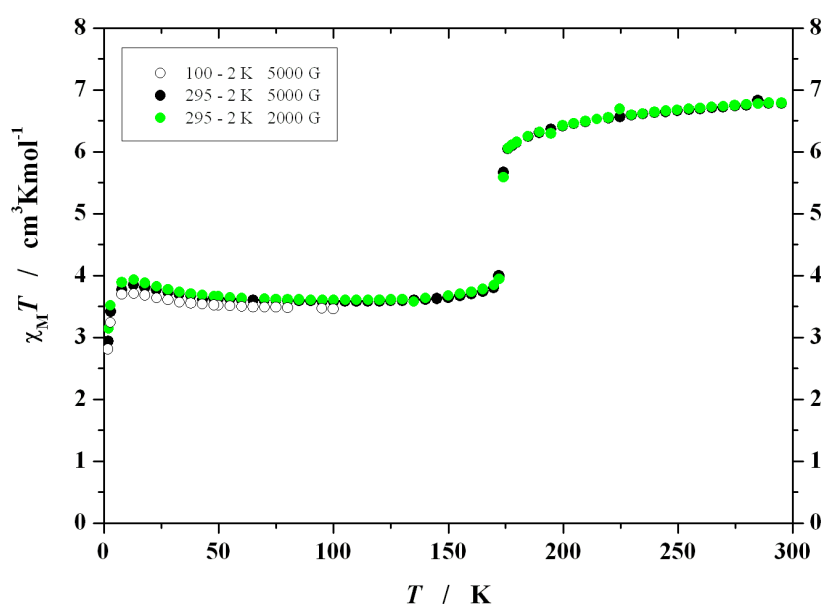
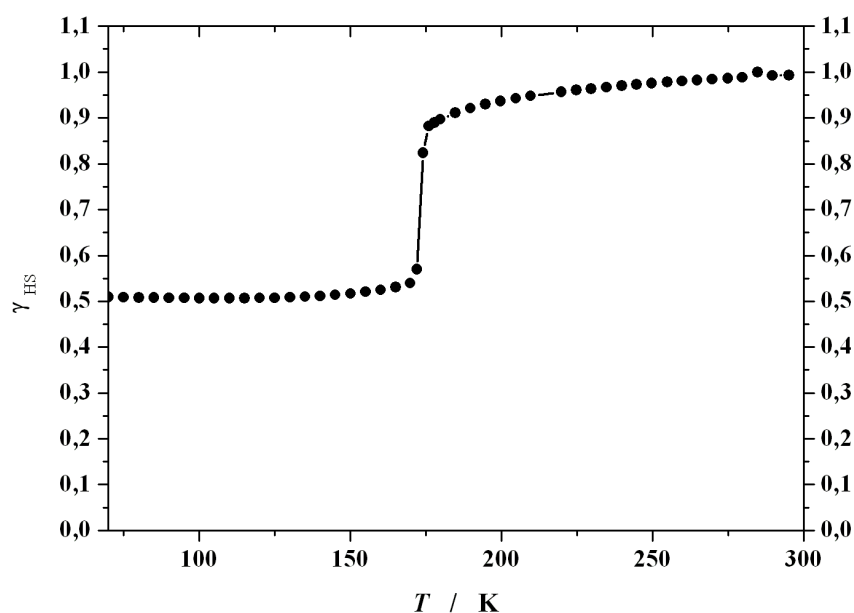


Abbildung 2.62: Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (**10**)

Bei einer Übergangstemperatur von  $T = 175 \text{ K}$  findet ein abrupter Spinübergang statt. Jedoch wechselt nur eines der beiden Eisen(II)-Ionen im Komplex mit sinkender Temperatur vom high-spin in den low-spin Zustand. Der bereits mittels Röntgenstrukturanalyse beobachtete high-spin/high-spin  $\rightarrow$  high-spin/low-spin Übergang kann hier nachvollzogen werden. Der Wert des effektiven magnetischen Moments nimmt dabei von  $\mu_{\text{eff}} = 7.37 \mu_B$  bei Raum-

temperatur auf  $\mu_{\text{eff}} = 5.37 \mu_{\text{B}}$  bei  $T < 175 \text{ K}$  ab. Diese Werte liegen im Erwartungsbereich für zwei magnetisch isolierte high-spin Eisen(II)-Ionen (Raumtemperatur; spin-only Wert  $\mu_{\text{eff}} = 6.93 \mu_{\text{B}}$ ) bzw. für ein einzelnes Eisen(II)-Ion im high-spin Zustand ( $T < 175 \text{ K}$ ; spin-only Wert  $\mu_{\text{eff}} = 4.90 \mu_{\text{B}}$ ). Der leichte Werteanstieg bei Temperaturen unterhalb von  $70 \text{ K}$  ist auf eine große Anisotropie der Eisen(II)-Ionen zurückzuführen, das heißt, die Kristalle richten sich im Magnetfeld aus und nehmen die energetisch günstigste Vorzugsrichtung mit größeren  $\chi$ -Werten an. Der drastische Abfall der Werte bei  $T < 15 \text{ K}$  resultiert aus der Nullfeldaufspaltung. Aus diesen Gründen ist bei der Auftragung des high-spin Anteils gegen die Temperatur (Abbildung 2.63) dieser Temperaturbereich nicht berücksichtigt.



**Abbildung 2.63:** Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (**10**)

Für Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**11**) wird ein gradueller Spinübergang zwischen  $175 \text{ K}$  und  $250 \text{ K}$  beobachtet (siehe Abbildung 2.64). Die Übergangstemperatur liegt mit  $T = 210 \text{ K}$  höher als der für Verbindung **10** gefundene Wert. Das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  nimmt Werte zwischen  $5.50 \mu_{\text{B}}$  ( $T < 175 \text{ K}$ ) und  $7.43 \mu_{\text{B}}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ) an und liegt damit im typischen Wertebereich für ein einzelnes Eisen(II)-Ion im high-spin Zustand ( $T < 175 \text{ K}$ ) bzw. für zwei magnetisch isolierte high-spin Eisen(II)-Ionen ( $T = 300 \text{ K}$ ). Wie auch in Komplex **10** geht hier nur die Hälfte der Eisen(II)-Ionen bei Temperaturniedrigung vom high-spin in den low-spin Zustand über. Jedoch liegt auch hier bei Temperaturen unterhalb von  $175 \text{ K}$  keine high-spin/high-spin – low-spin/low-spin Mischung im Verhältnis 1:1 vor. Vielmehr handelt es sich um den bereits in der Kristallstrukturanalyse gefundenen high-spin/high-spin  $\rightarrow$  high-spin/low-spin Übergang. Im Unterschied zu zweikernigen Verbindungen mit einem verbrückenden Bipyrimidin-Liganden,

für die häufig auch die low-spin/low-spin Spezies beobachtet wird <sup>[73-75]</sup>, wird hier aufgrund der Krümmung des Brückenliganden (vgl. Kapitel 2.3.2) der Wechsel des zweiten Eisen(II)-Ions in den low-spin Zustand verhindert. Die drastische Abnahme der Werte bei Temperaturen unterhalb von 25 K ist auf die Nullfeldaufspaltung zurückzuführen.

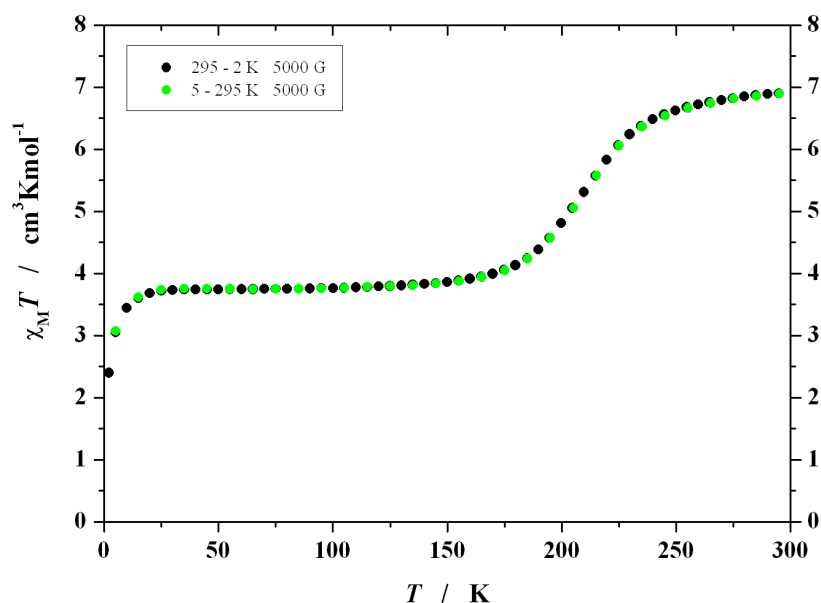


Abbildung 2.64: Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (11)

In Abbildung 2.65 ist die Temperaturabhängigkeit des des high-spin Anteils gezeigt. Aufgrund des Einflusses der Nullfeldaufspaltung wurde der Temperaturbereich unterhalb von 70 K nicht berücksichtigt.

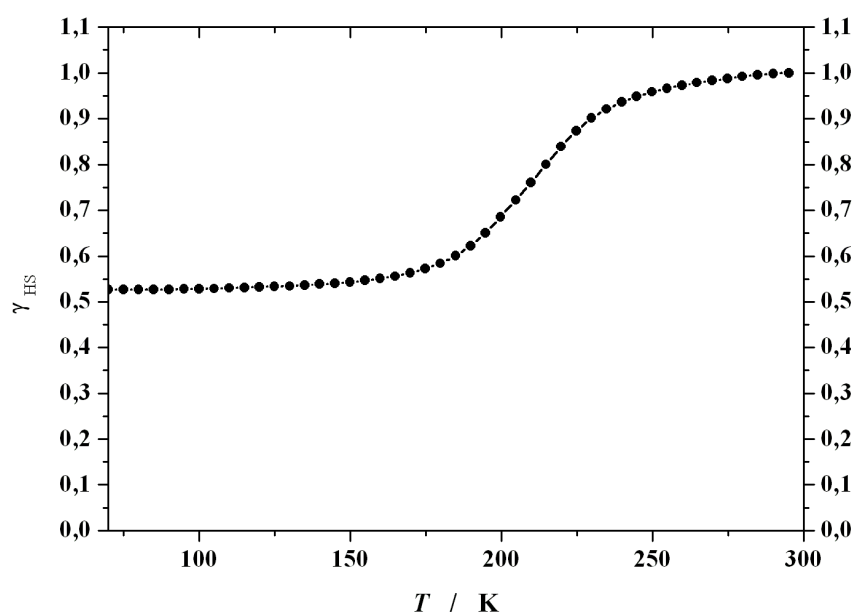


Abbildung 2.65: Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (11)

Im Gegensatz zur Röntgenstrukturanalyse, die keine Hinweise auf einen Spinübergang gibt, zeigt die SQUID-magnetometrische Analyse von  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**) (mikrokristalline sowie pulvrige, dem Ölpumpenvakuum ausgesetzte Substanz) einen graduellen Spincrossover im Bereich von 150 K bis 400 K mit einem erkennbaren Plateau bei etwa 275 K. Die Auftragung von  $\chi_{\text{M}}T$  gegen die Temperatur ist in Abbildung 2.66 wiedergegeben. Der Spinübergang scheint jedoch bei  $T = 400$  K noch nicht völlig abgeschlossen zu sein. Die Übergangstemperatur kann mit  $T_{1/2} \approx 260$  K angegeben werden. Bei  $T = 400$  K nimmt das effektive magnetische Moment einen Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 7.00 \mu_{\text{B}}$  an, was ebenfalls dafür spricht, dass der Übergang bei dieser Temperatur noch nicht vollständig ist. Bei tiefen Temperaturen verbleibt ein effektives magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 1.30 \mu_{\text{B}}$ , das einerseits auf einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) der Substanz und andererseits auf mögliche Spuren einer paramagnetischen Verunreinigung zurückzuführen ist. Im Unterschied zu den beiden Komplexen **10** und **11** findet hier ein zweistufiger Spinübergang statt, bei dem beide Eisen(II)-Ionen beim Abkühlen vom high-spin in den low-spin Zustand übergehen.

Wie bereits bei der Diskussion der Kristallstruktur angedeutet wurde, können diese unterschiedlichen Ergebnisse (Röntgenstrukturanalyse bzw. magnetische Untersuchungen) als Folge von Lösungsmittelleffekten aufgefasst werden. Die Messwerte der Elementaranalyse ergeben für den mikrokristallinen Feststoff, das heißt für die repräsentative Querschnittsmenge von mehreren Syntheseansätzen, immer eine Zusammensetzung der Formel  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**). Ebenso sind die hier beschriebenen magnetischen Messungen reproduzierbar. Daher ist davon auszugehen, dass der Lösungsmittelgehalt des mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchten Kristalls nicht mit demjenigen der mikrokristallinen Gesamtsubstanz übereinstimmt, die für die magnetischen Untersuchungen herangezogen wurde. Die Unterschiede bezüglich Anzahl und/oder Art der eingebauten Lösungsmittelmoleküle können zu einem erheblichen unterschiedlichen magnetischen Verhalten im Kristall gegenüber dem mikrokristallinen Feststoff führen. Während für den Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**) (also für die Durchschnittsmenge) ein gradueller Spinübergang beobachtet werden kann, zeigt der untersuchte Einkristall keinen Spincrossover. Der Kristall ist sozusagen als „singuläres Ereignis“ mit unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften aufzufassen.



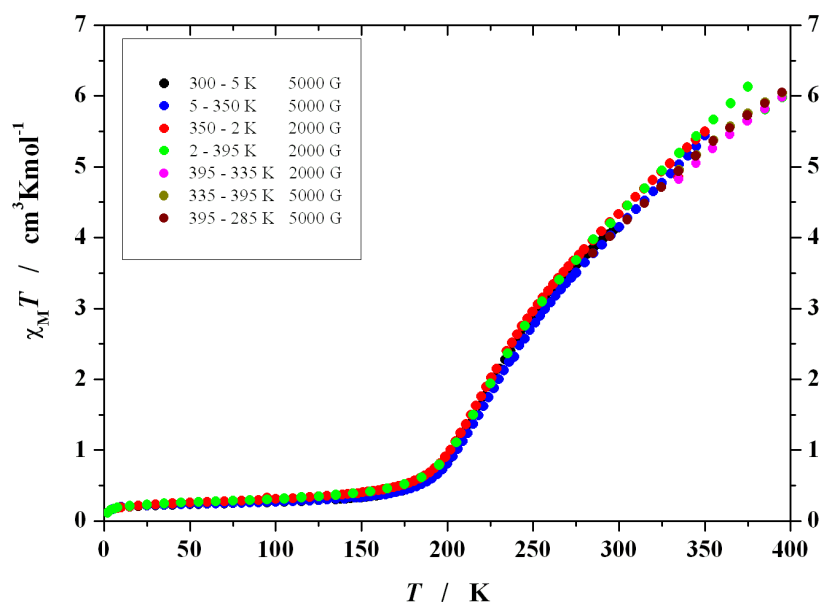


Abbildung 2.66: Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(pndc)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$  (12)

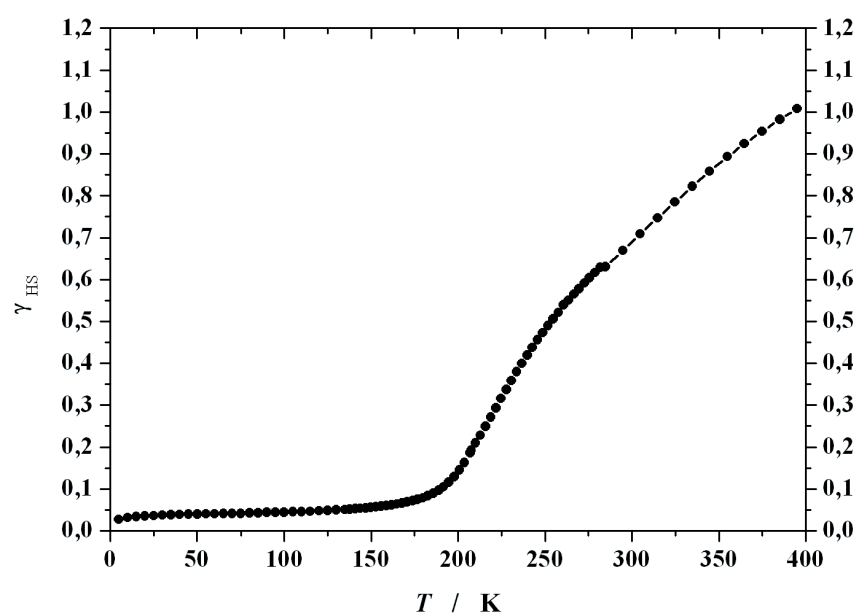


Abbildung 2.67: Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(pndc)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$  (12)

### Mößbauer-Spektroskopie

Die Untersuchungen mittels Mößbauer-Spektroskopie spiegeln die jeweiligen Ergebnisse der SQUID-Messungen wider. Es wurden für alle drei zweikernigen Verbindungen Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen.

Die Spektren für den Komplex  $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(BiBzIm)](ClO_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (**10**) sind in Abbildung 2.68 dargestellt.

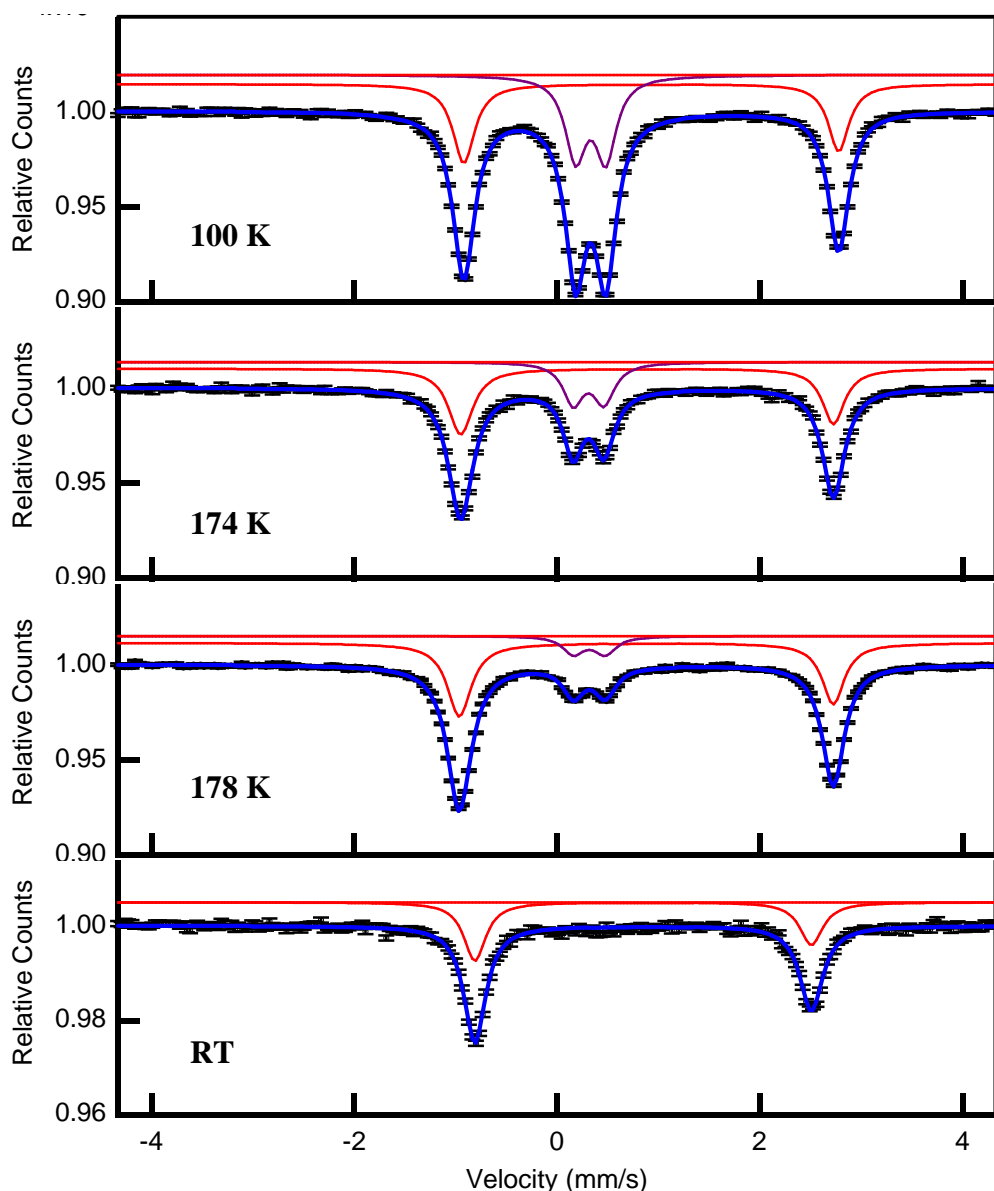


Abbildung 2.68: Mößbauer-Spektren von  $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(BiBzIm)](ClO_4)_2 \cdot 2 EtCN$  (10)

Bei  $T = 100\text{ K}$  werden zwei Dubletts detektiert. Bei dieser Temperatur der Komplex als high-spin/low-spin Verbindung vor. Für das erste Dublett wird eine Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.50\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  und eine Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.30\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  gefunden. Anhand dieser Werte kann das Signal dem low-spin Eisen(II)-Ion im high-spin/low-spin Komplex zugeordnet werden. Das zweite Dublett mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta = 1.04\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 3.70\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  stammt von dem Eisen(II)-Ion im high-spin Zustand <sup>[56]</sup>. Die prozentualen Anteile errechnen sich zu 53% für das low-spin Eisen(II)-Ion und zu 47% für das high-spin Eisen(II)-Ion und können unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit bei der Bestimmung der Integrale als gleich groß angesehen werden. Bei Raumtemperatur wird hingegen nur ein Dublett beobachtet, dessen Isomerieverschiebung  $\delta = 0.96\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  beträgt. Für die Quadrupolaufspaltung wird ein Wert von  $\Delta E_Q = 3.32\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

gefunden. Beide Parameter weisen auf einen high-spin Komplex hin <sup>[56]</sup>. Der high-spin/high-spin→high-spin/low-spin Übergang kann also auch durch die Mößbauer-Spektroskopie nachvollzogen werden. Im Bereich der Übergangstemperatur ( $T = 175$  K) werden ebenfalls zwei Dubletts (high-spin bzw. low-spin Eisen(II)-Ion) beobachtet. Für den bereits unter Kapitel 2.3.2 erwähnten, von *Brooker et al.* beschrieben <sup>[81]</sup> zweikernigen Eisen(II)-Komplex  $[\text{Fe}_2(\text{pmat})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$  (pmat = 4-Amino-3,5-bis{[(2-pyridylmethyl)amino]methyl}4*H*-1,2,4-triazol), der ebenfalls einen high-spin/high-spin→high-spin/low-spin Übergang aufweist, werden hingegen im Bereich der Übergangstemperatur drei Dubletts detektiert. Die Signale der high-spin Eisen(II)-Ionen in der high-spin/high-spin Verbindung bzw. in der high-spin/low-spin Spezies unterscheiden sich. Als Grund werden durch das low-spin Eisen(II)-Ion hervorgerufene und über den Brückenliganden kommunizierte molekulare Verzerrungen beim high-spin Eisen(II)-Ion (high-spin/low-spin Spezies) angegeben. <sup>[84]</sup> Dieser Effekt wird in den Spektren von  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (**10**) nicht beobachtet.

Auch für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**11**) kann der thermisch induzierte Spinübergang von der high-spin/low-spin Spezies zum high-spin Komplex Mößbauer-spektroskopisch bestätigt werden. Bei  $T = 100$  K werden im Spektrum (siehe Abbildung 2.69) wie erwartet zwei Dubletts beobachtet. Das Signal bei einer Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.47 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_Q = 0.47 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ist auf das Eisen(II)-Ion im low-spin Zustand zurückzuführen, dasjenige bei  $\delta = 1.02 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\Delta E_Q = 3.28 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) stammt vom high-spin Eisen(II)-Ion. Die Anteile für das low-spin Eisen(II)-Ion (48%) und das high-spin Eisen(II)-Ion (52%) sind annähernd gleich groß. Im Gegensatz dazu wird bei Raumtemperatur nur ein Dublett gefunden, das mit einem Wert von  $\delta = 0.91 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  für die Isomerieverschiebung und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 2.36 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  für eine high-spin Spezies spricht. <sup>[56]</sup>

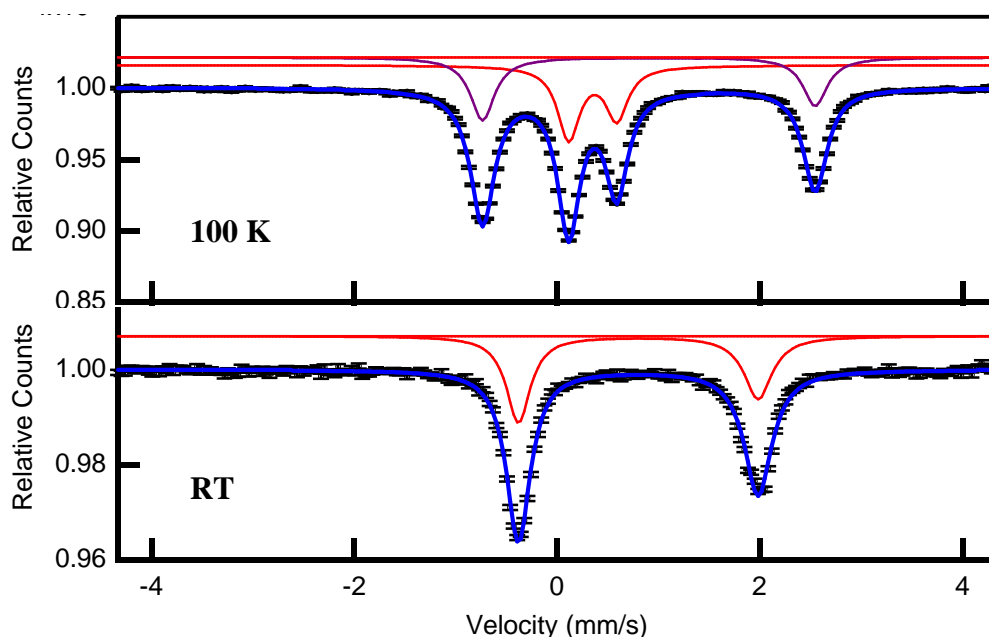


Abbildung 2.69: Mößbauer-Spektren von  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (11)

Der Spinübergang in Verbindung  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12) wird auch durch die Mößbauer-Spektroskopie bestätigt. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 2.70 dargestellt. Während bei  $T = 70 \text{ K}$  die Isomerieverschiebung und die Quadrupolaufspaltung  $\delta = 0.39 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  bzw.  $\Delta E_Q = 0.77 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  betragen und damit auf einen low-spin Komplex hinweisen, nehmen diese Parameter bei  $T = 400 \text{ K}$  Werte von  $\delta = 0.78 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  bzw.  $\Delta E_Q = 1.92 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  an. Letztere lassen auf eine high-spin Eisen(II)-Spezies schließen.<sup>[56]</sup> Dieser Befund stützt die bereits zuvor aufgestellte These, dass sich das magnetische Verhalten der mikrokristallinen Durchschnittsmenge von dem des in der Röntgenstrukturanalyse untersuchten Einkristalls unterscheidet.

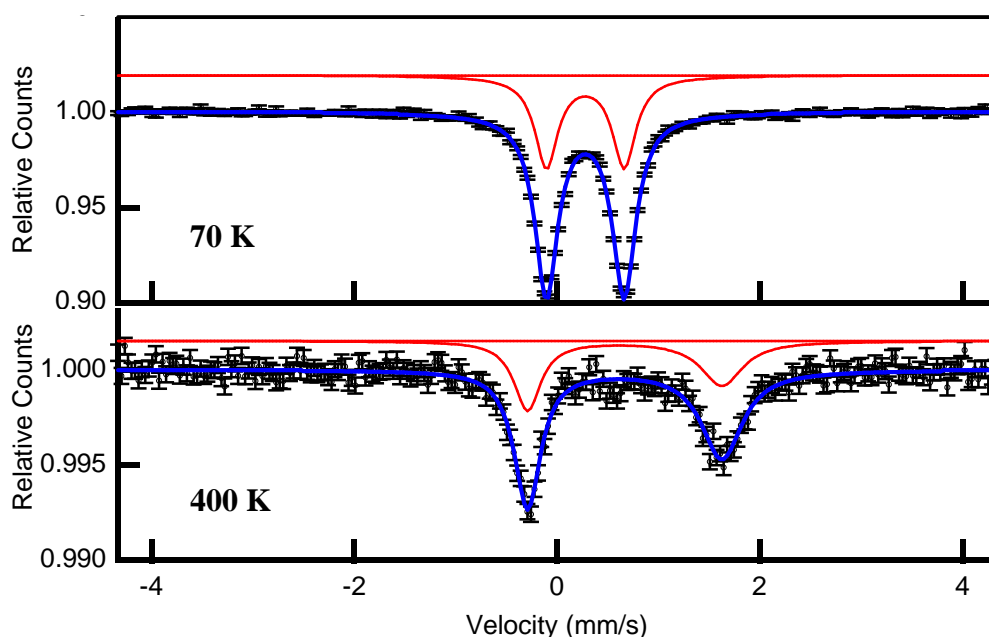


Abbildung 2.70: Mößbauer-Spektren von  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12)

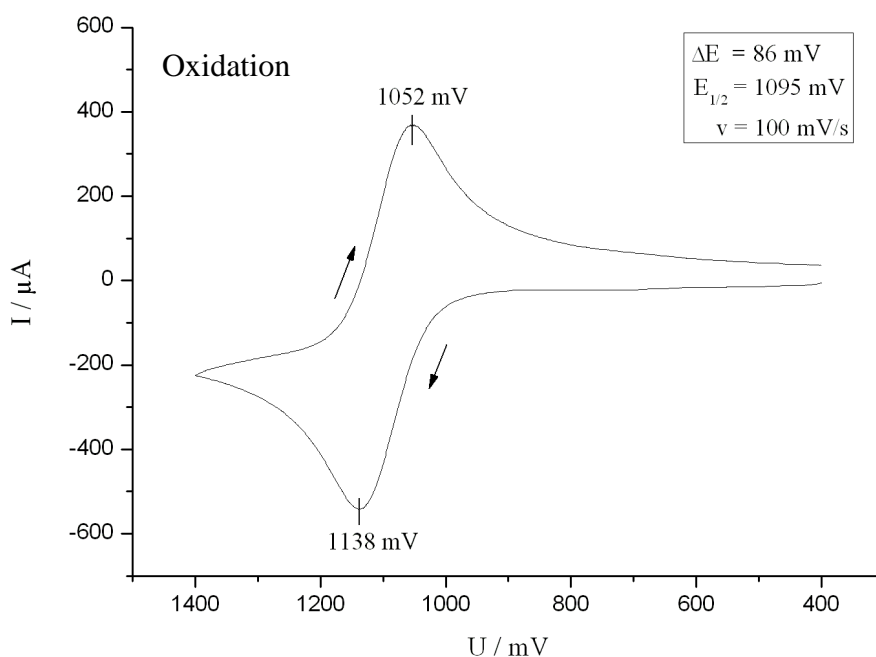
### 2.3.5 Elektrochemische Untersuchungen

Alle Komplexe wurden elektrochemisch untersucht. Als Lösungsmittel wurde für die Komplexe **8**, **10**, **11** und **12** Acetonitril verwendet. Verbindung **9** wurde in Methanol gemessen.

Der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$  (**8**) weist eine Oxidation bei einem Potential von  $E_{1/2} = 1095 \text{ mV vs. SCE}$  auf, die auf die  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxreaktion zurückzuführen ist. Da das Stromstärkenverhältnis einen konstanten Wert von  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}| \approx 1$  annimmt und die Potentialdifferenz zwischen den Spitzenpotentialen der Messkurve mit  $\Delta E = 86 \text{ mV}$  oberhalb des für reversible Reaktionen typischen Bereichs von  $60 \text{ mV}$  bis  $80 \text{ mV}$  liegt, kann die Reaktion als quasireversibel eingestuft werden. In Tabelle 2.36 sind die detaillierten Werte aufgeführt, das Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 2.71 dargestellt.

**Tabelle 2.36:** Stromstärkenverhältnis  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}|$ , Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  sowie  $\Delta E$  für Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$  (**8**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten  $v$

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$ i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}} $	$E_{1/2} / \text{mV}$	$\Delta E / \text{mV}$
<b>Oxidation</b>	200	1.01	1095	100
	100	1.03	1095	86
	50	1.01	1096	76
	20	0.97	1098	68
	10	0.92	1099	66



**Abbildung 2.71:** Cyclovoltammogramm für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$  (**8**) in Acetonitril

Daneben wird eine Reduktion bei  $E = -1086$  mV vs. SCE beobachtet, der eine kleinere Reduktion bei  $E = -1266$  mV vs. SCE folgt. Diese Redoxreaktionen liegen zu dicht beieinander, um auf Reversibilität geprüft werden zu können. Der Reduktionsprozess bei  $E = -1086$  mV vs. SCE kann auf die Reduktion des Bipyrimidin-Liganden zurückgeführt werden, die Reduktion bei  $E = -1266$  mV vs. SCE resultiert wahrscheinlich aus einer Folge-reaktion. Diesbezüglich zeigt Komplex **8** offenbar das gleiche Verhalten wie der analoge Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7**). Außerdem wird bei  $E = -1862$  mV vs. SCE eine dritte, irreversible Reduktion beobachtet, die wahrscheinlich von der Reduktion des Bipyrimidin-Liganden zum Dianion stammt.

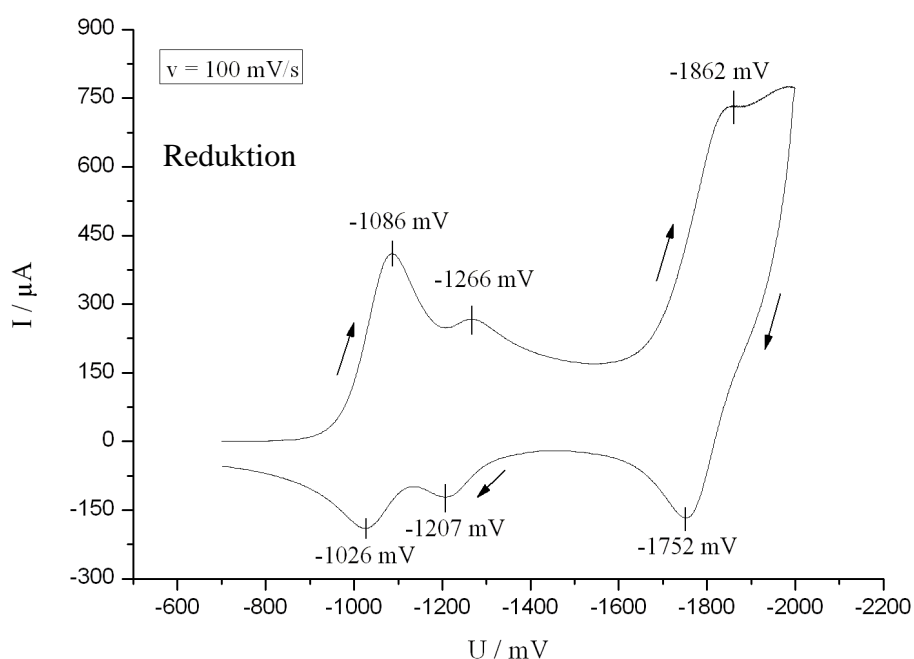


Abbildung 2.72: Cyclovoltammogramm für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$  (**8**) in Acetonitril

Die elektrochemische Untersuchung von Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})] \cdot 4 \text{ MeOH}$  (**9**) zeigt zwei aufeinander folgende Oxidationsreaktionen. Die bei einem Potential von  $E = 495$  mV vs. SCE auftretende Oxidation mit anschließender Rückreduktion bei  $E = 417$  mV vs. SCE stammt sicherlich von der  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxreaktion. Eine detaillierte Auswertung wird aber durch eine vorgelagerte ( $E = 247$  mV vs. SCE), irreversible Oxidation ungeklärter Ursache verhindert. Das entsprechende Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 2.73 dargestellt. Reduktionen können nicht beobachtet werden.

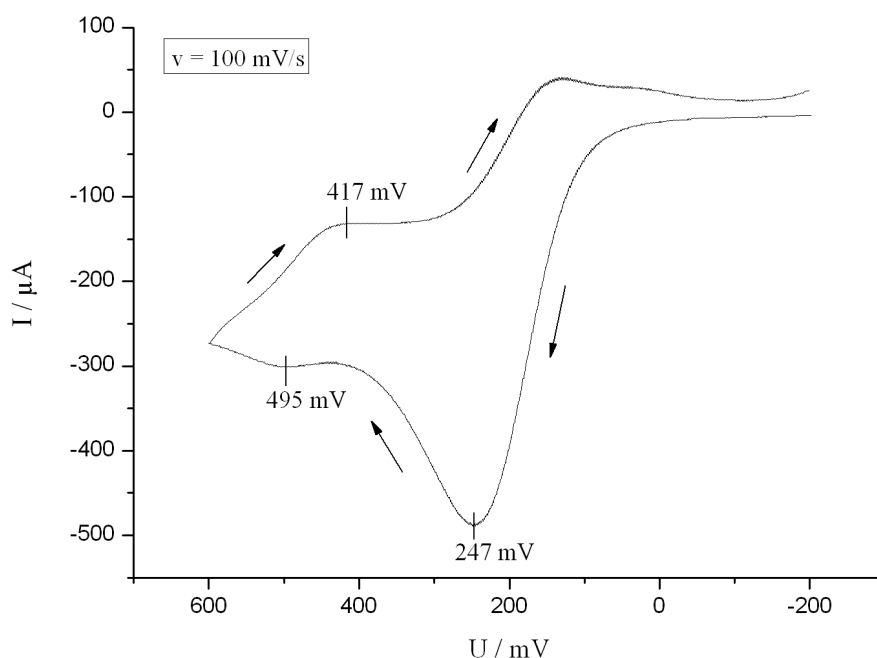


Abbildung 2.73: Cyclovoltammogramm für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})] \cdot 4 \text{ MeOH}$  (**9**) in Methanol

Für den zweikernigen Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (**10**) wird bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = 403 \text{ mV}$  vs. SCE eine Oxidation beobachtet, die aufgrund eines Stromstärkeverhältnisses von  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}| \approx 0.75$  und einer Potentialdifferenz von  $\Delta E = 118 \text{ mV}$  als irreversibel anzusehen ist. Die genauen Werte sind Tabelle 2.37 zu entnehmen, das Cyclovoltammogramm findet sich in Abbildung 2.74. Zusätzlich ist bei einem Potential von  $E = 1122 \text{ mV}$  vs. SCE eine zweite, irreversible Oxidation zu erkennen. Die beiden Oxidationsprozesse können den  $\text{Fe}^{2+/2+}/\text{Fe}^{2+/3+}$ - und  $\text{Fe}^{2+/3+}/\text{Fe}^{3+/3+}$ -Oxidationen zugeordnet werden <sup>[83, 85]</sup>. Warum die beiden Oxidationen irreversiblen Charakter haben, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Darüber hinaus deutet sich bei  $E = -1729 \text{ mV}$  vs. SCE eine irreversible Reduktion an.

Tabelle 2.37: Stromstärkenverhältnis  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}|$ , Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  sowie  $\Delta E$  für Komplex

$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (**10**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten  $v$

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$ i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}} $	$E_{1/2} / \text{mV}$	$\Delta E / \text{mV}$
<b>Oxidation 1</b>	200	0.71	409	138
	100	0.74	403	118
	50	0.75	401	106
	20	0.75	399	98
	10	0.75	399	98

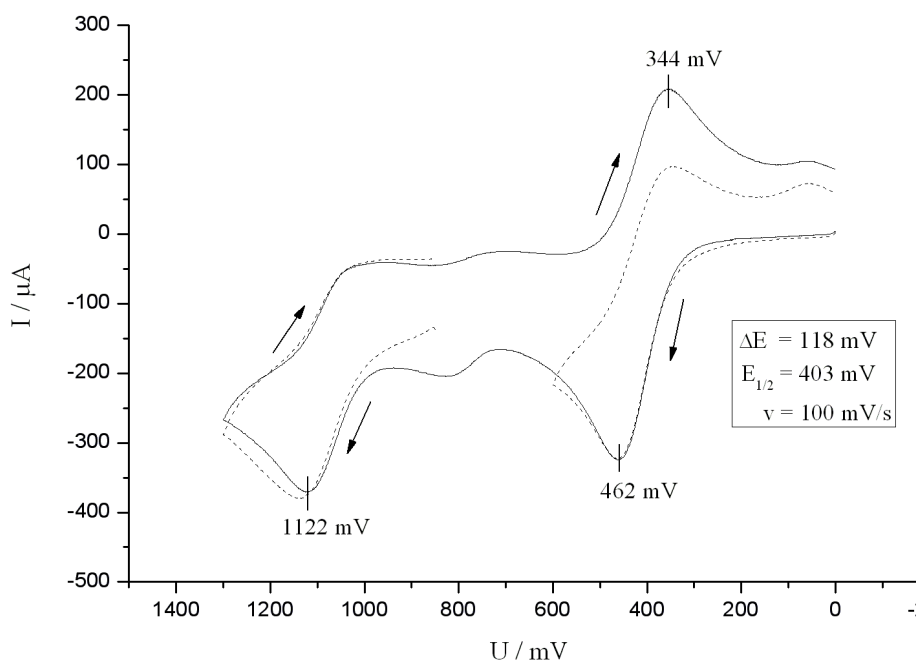


Abbildung 2.74: Cyclovoltammogramm für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (**10**) in Acetonitril

Die zweikernige Verbindung  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**11**) zeigt ein ähnliches elektrochemisches Oxidationsverhalten wie Komplex **10**. Auch hier finden zwei aufeinander folgende, irreversible Oxidationen bei  $E = 514 \text{ mV}$  vs. SCE und bei  $E = 1120 \text{ mV}$  vs. SCE statt, die in analoger Weise auf die  $\text{Fe}^{2+/2+}/\text{Fe}^{2+/3+}$ - und  $\text{Fe}^{2+/3+}/\text{Fe}^{3+/3+}$ -Oxidationen zurückzuführen sind. In Abbildung 2.75 ist das entsprechende Cyclovoltammogramm dargestellt. Außerdem ist bei  $E = -1797 \text{ mV}$  vs. SCE eine irreversible Reduktion erkennbar.

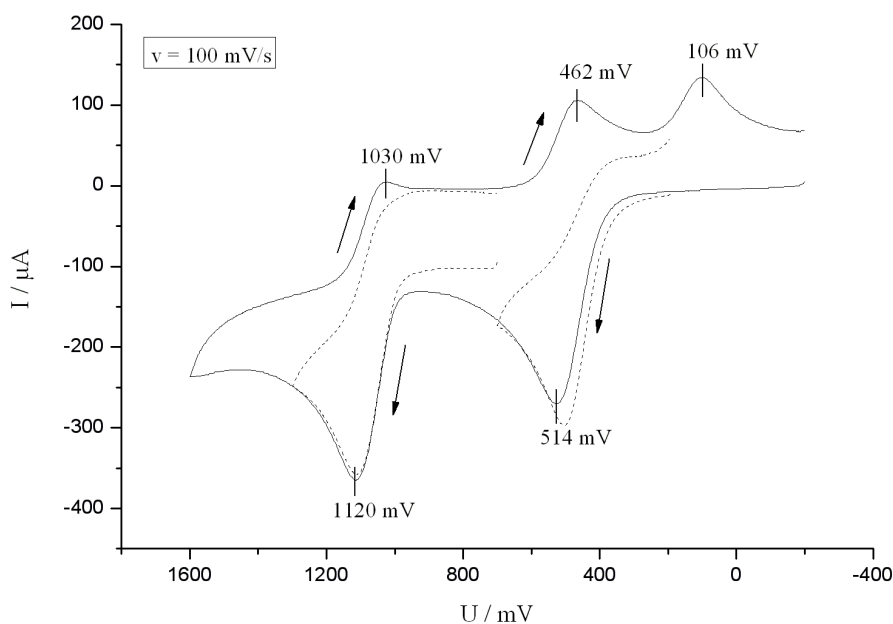


Abbildung 2.75: Cyclovoltammogramm für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**11**) in Acetonitril



Im Gegensatz zu den Komplexen **10** und **11** wird für die ebenfalls zweikernige Verbindung  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**) nur eine Oxidation beobachtet. Diese findet bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = 572.5 \text{ mV vs. SCE}$  statt. Das Stromstärkeverhältnis nimmt bei allen Vorschubgeschwindigkeiten einen konstanten Wert von  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}| \approx 1$  an. Der Potentialunterschied zwischen dem Minimum und dem Maximum der Messkurve beträgt  $\Delta E = 77 \text{ mV}$ . Die Reaktion kann daher als elektrochemisch reversibel eingestuft werden und ist wahrscheinlich auf die  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Oxidation zurückzuführen. Des Weiteren wird bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = -919.5 \text{ mV vs. SCE}$  eine elektrochemisch quasireversible Reduktion beobachtet, die vermutlich auf einen ligandzentrierten Redoxprozess des Pyrazindicarboxylat-Dianions zurückgeht. Das Stromstärkeverhältnis weicht mit  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}| \approx 1.2$  vom Idealwert ab. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der Schwerlöslichkeit des Komplexes nur geringe Stromstärken gemessen wurden. Daher können Untergrundströme, die von möglichen Verunreinigungen hervorgerufen werden, einen stärkeren Einfluss haben und so die Messung tendenziell verfälschen. Die Potentialdifferenz liegt mit  $\Delta E = 81 \text{ mV}$  knapp außerhalb des für elektrochemisch reversible Reaktionen typischen Bereichs von  $60 \text{ mV}$  bis  $80 \text{ mV}$ . In Tabelle 2.38 sind die genauen Daten aufgelistet, das Cyclovoltammogramm ist Abbildung 2.76 zu entnehmen.

**Tabelle 2.38:** Stromstärkenverhältnis  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}|$ , Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  sowie  $\Delta E$  für

$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten  $v$

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$ i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}} $	$E_{1/2} / \text{mV}$	$\Delta E / \text{mV}$
<b>Oxidation</b>	200	1.03	575	92
	100	0.95	572,5	77
	50	1.08	575	78
	20	0.95	577	78
	10	0.76	573,5	85
<b>Reduktion</b>	200	1.29	-915	92
	100	1.23	-919,5	81
	50	1.27	-919,5	77
	20	1.21	-920	78
	10	1.07	-921,5	81

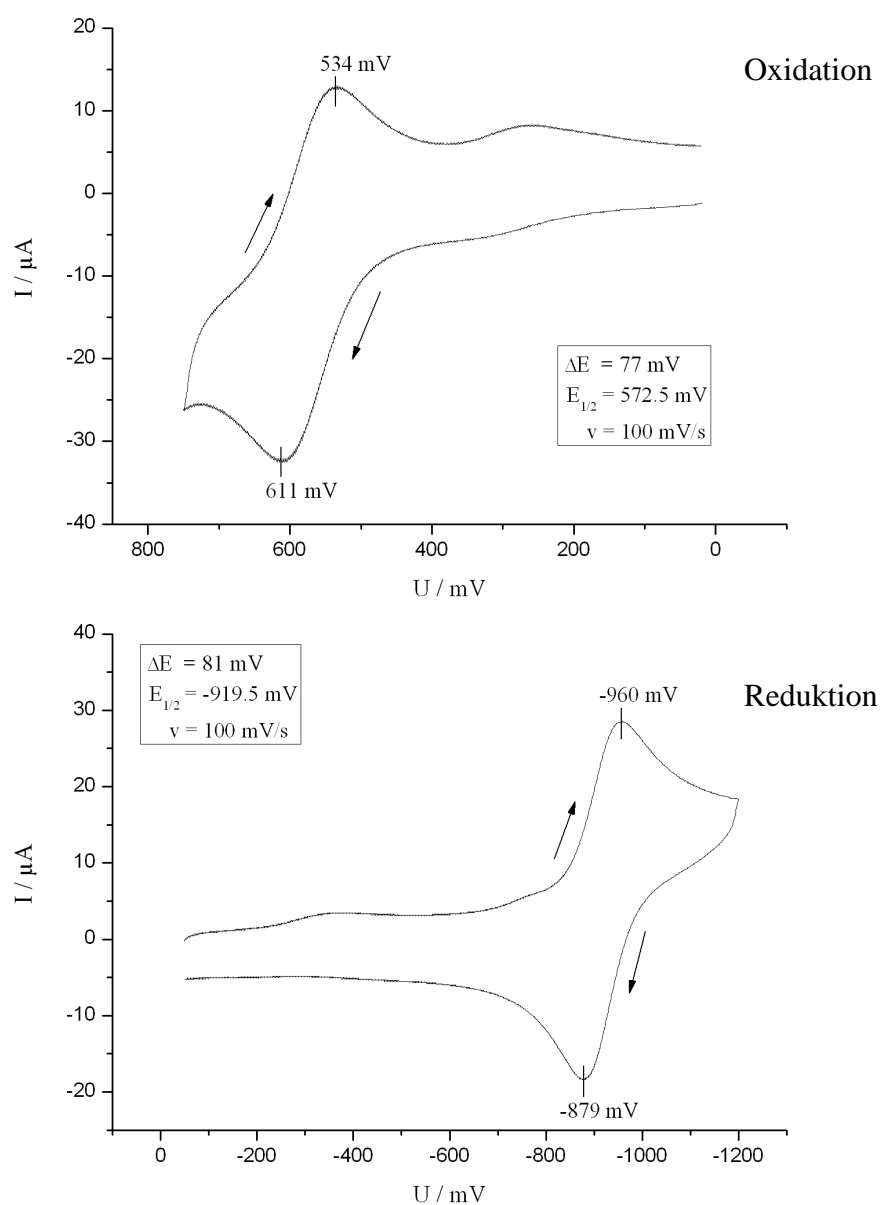


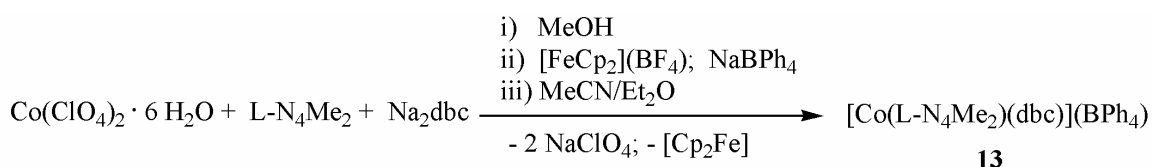
Abbildung 2.76: Cyclovoltammogramm für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12) in Acetonitril

## 2.4 Synthese und Charakterisierung der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$ und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$

Die Untersuchungen zur Valenztautomerie erfolgten an Kobaltkomplexen mit den Pyridinophanliganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  und  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ . Als redoxaktiver Ligand wurde das 3,5-Di-*tert*-Butylcatechol-Dianion verwendet.

### 2.4.1 Synthese

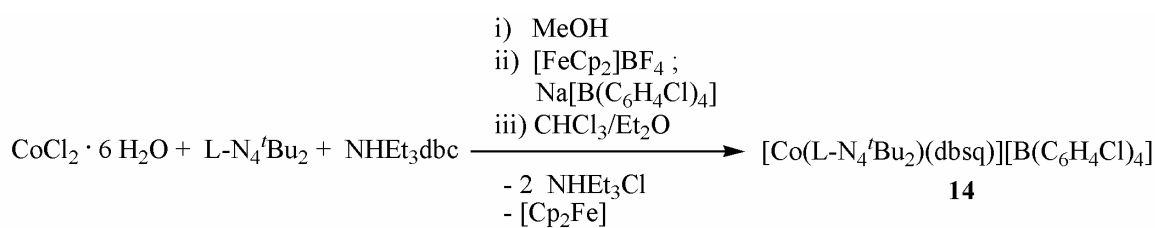
Eine Lösung von äquimolaren Mengen an  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  in Methanol wurde mit einer methanolischen Lösung von einem Äquivalent 3,5-Di-*tert*-butylcatechol und zwei Äquivalenten NaOH versetzt. Zur so erhaltenen tiefroten Lösung wurde Ferrocenium-tetrafluoroborat in Methanol gegeben, woraufhin ein Farbwechsel nach gelbgrün erfolgte. Nach Zugabe einer methanolischen Lösung von Natriumtetraphenylborat fielen gelbgrüne, feine Kristallplättchen aus, die abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und in Acetonitril aufgenommen wurden. Eine anschließende langsame Diffusion von Diethylether in diese Lösung lieferte den Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  (**13**) in Form olivgrüner Kristalle (Ausbeute 42 %).



Die Röntgenstrukturanalyse (vgl. Kapitel 2.4.2) zeigt, dass der Kristall als Lösungsmittelmoleküle Acetonitril und Diethylether an der gleichen Kristallposition enthält. Der exakte Lösungsmittelgehalt kann aber nicht bestimmt werden. Anhand der Elementaranalyse kann auf die Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{dbc}](\text{BPh}_4) \cdot 0.9 \text{ MeCN} \cdot 0.1 \text{ Et}_2\text{O}$  geschlossen werden, wohingegen sich aus der NMR-Spektroskopie (vgl. Kapitel 2.4.3) die Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{dbc}](\text{BPh}_4) \cdot 0.7 \text{ MeCN} \cdot 0.3 \text{ Et}_2\text{O}$  ergibt. Daher wurde für die Berechnung der Ausbeute und die Auswertung der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen (vgl. Kapitel 2.4.3) eine mittlere Zusammensetzung von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{dbc}](\text{BPh}_4) \cdot 0.8 \text{ MeCN} \cdot 0.2 \text{ Et}_2\text{O}$  angenommen. Der sich daraus ergebende maximale Fehler liegt bei den Konzentrationsangaben oder den Ausbeutebestimmungen bei 0.36 %. Alle anderen analytischen Untersuchungs-

methoden sind rein qualitativer Art und daher nicht vom exakten Lösungsmittelgehalt bzw. der exakten molaren Masse abhängig.

Eine Mischung von  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  wurde in Methanol gelöst und mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Die resultierende violette Lösung wurde nacheinander mit methanolischen Lösungen von Triethylammonium-3,5-di-*tert*-butylcatechol und Ferroceniumtetrafluoroborat umgesetzt, wobei eine Farbänderung über tiefrot nach dunkelgrün zu beobachten war. Durch Zugabe von Kaliumtetrakis(4-chlorphenyl)borat wurde ein schwarzgrüner, mikrokristalliner Feststoff erhalten. Dieser wurde abgetrennt, mit Diethylether gewaschen und in Chloroform gelöst. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in diese Lösung wurde Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4]$  (**14**) als dunkelgrüne, analysenreine Kristalle in einer Ausbeute von 61 % erhalten.



#### 2.4.2 Strukturelle Eigenschaften

Die oben beschriebenen Einkristalle der Verbindungen **13** und **14** konnten röntgenstrukturanalytisch untersucht werden.

In beiden Komplexen weisen die Kobaltionen jeweils eine verzerrt oktaedrische  $\text{CoN}_4\text{O}_2$ -Koordinationsumgebung auf. Wie auch in den bereits zuvor beschriebenen Verbindungen sind die Pyridinophanliganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  bzw.  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  entlang der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Achse gefaltet und bewirken so eine *cis*-Koordinationsgeometrie in der äquatorialen Ebene. Diese wird von den Pyridin-Stickstoffatomen der Makrozyklen sowie den beiden Sauerstoffdonoratomen aufgespannt. Die Amin-Stickstoffatome befinden sich in den axialen Positionen. Für beide Komplexe wird eine starke Verdrillung des Pyridinophangerüsts beobachtet.

Die perspektivische Ansicht des Komplexkations in  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  (**13**) ist in Abbildung 2.77 gezeigt. Die Messung der Kristallstruktur wurde bei  $T = 193 \text{ K}$  durchgeführt.

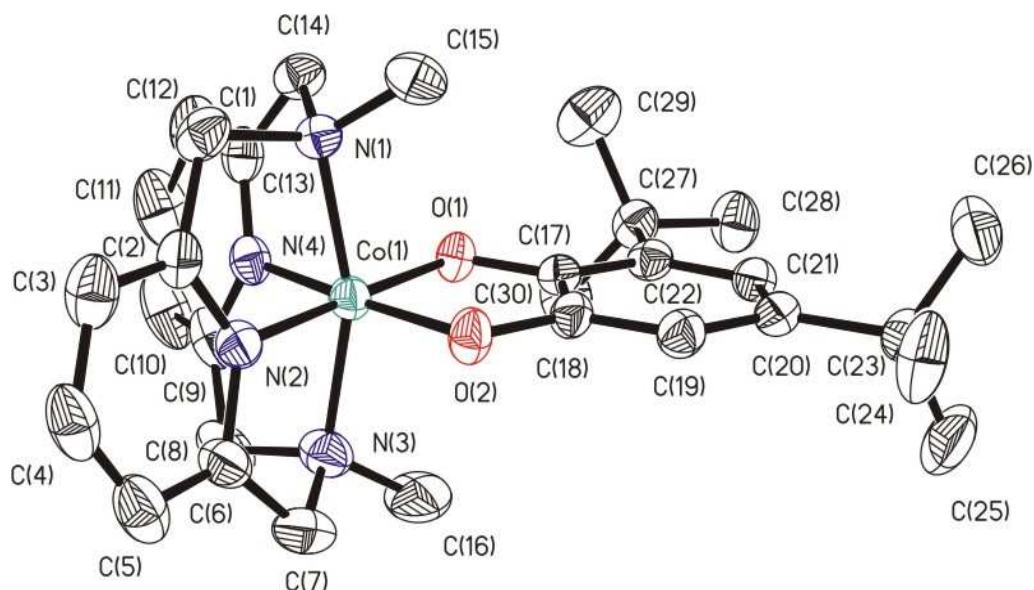


Abbildung 2.77: Perspektivische Ansicht von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})]^+$  bei  $T = 193 \text{ K}$

Im Kristallgitter von Komplex **13** befinden sich - wie oben bereits erwähnt - im Bereich einer Packungslücke fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle (Acetonitril bzw. Diethylether). Eine eindeutige Zuordnung konnte nicht getroffen werden. Das Kobalt(III)-Ion liegt innerhalb von  $0.002 \text{ \AA}$  in der von den vier äquatorialen Donoratomen aufgespannten Ebene. Der Verdrillungswinkel des Pyridinophangerüsts ist mit  $76.6^\circ$  ungewöhnlich groß. Da die Verdrillung des Makrozyklus durch die Nähe zum Kation bedingt ist, ist dieser Befund wahrscheinlich auf die sehr kurzen Co-N-Bindungslängen zurückzuführen (siehe unten). Der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Co-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel weicht mit  $161.2^\circ$  vom idealen Oktaederwert ab, während die äquatorialen Winkel annähernd den oktaedrischen Werten entsprechen. Die annähernd gleichen C-C-Bindungslängen innerhalb des Catecholatligenanden spiegeln das aromatische, delokalisierte  $\pi$ -Bindungssystem wider. Die C-O-Bindungslängen liegen mit  $1.361 \pm 0.002 \text{ \AA}$  im für einen Catecholatligenanden typischen Bereich.<sup>[40]</sup> Der durchschnittliche Co-N<sub>Py</sub>-Abstand ist in Folge des low-spin Zustands des Kobalt(III)-Ions mit  $1.848 \pm 0.005 \text{ \AA}$  sehr kurz. Auch die kurzen Co-N<sub>Amin</sub>- ( $1.979 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ) und Co-O-Abstände ( $1.861 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ) sprechen für ein low-spin Kobalt(III)-Ion. Spektroskopische Untersuchungen, auf die in Kapitel 2.4.3 eingegangen wird, zeigen, dass der Komplex auch bei Raumtemperatur und in Lösung als diamagnetische low-spin Kobalt(III)-catecholatligenanden-Spezies vorliegt. Eine Valenztautomerie ist für **13** also nicht zu erwarten.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für Verbindung **13** sind in Tabelle 2.39 zusammengestellt.

**Tabelle 2.39:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(dbc)](BPh<sub>4</sub>) (13)

	<b>T = 193 K</b>
Co(1) - N(1)	1.980 (2)
Co(1) - N(2)	1.853 (2)
Co(1) - N(3)	1.978 (3)
Co(1) - N(4)	1.843 (2)
Co(1) - O(1)	1.856 (2)
Co(1) - O(2)	1.865 (2)
O(1) - C(17)	1.359 (3)
O(2) - C(18)	1.362 (3)
C(17) - C(18)	1.397 (4)
C(18) - C(19)	1.385 (4)
C(19) - C(20)	1.405 (4)
C(20) - C(21)	1.391 (4)
C(21) - C(22)	1.407 (4)
C(22) - C(17)	1.409 (4)
N(1) - Co(1) - N(2)	85.71 (11)
N(1) - Co(1) - N(3)	161.22 (10)
N(1) - Co(1) - N(4)	82.28 (11)
N(1) - Co(1) - O(1)	94.58 (9)
N(1) - Co(1) - O(2)	98.46 (10)
N(2) - Co(1) - N(3)	81.83 (11)
N(2) - Co(1) - N(4)	96.39 (10)
N(2) - Co(1) - O(1)	177.55 (10)
N(2) - Co(1) - O(2)	89.19 (10)
N(3) - Co(1) - N(4)	85.19 (12)
N(3) - Co(1) - O(1)	98.47 (10)
N(3) - Co(1) - O(2)	95.37 (11)
N(4) - Co(1) - O(1)	86.06 (10)
N(4) - Co(1) - O(2)	174.42 (10)
O(1) - Co(1) - O(2)	88.37 (9)

Für Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4]$  (**14**) wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Eine perspektivische Ansicht des Komplexkations ist in Abbildung 2.78 wiedergegeben. In Tabelle 2.40 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel aufgelistet.

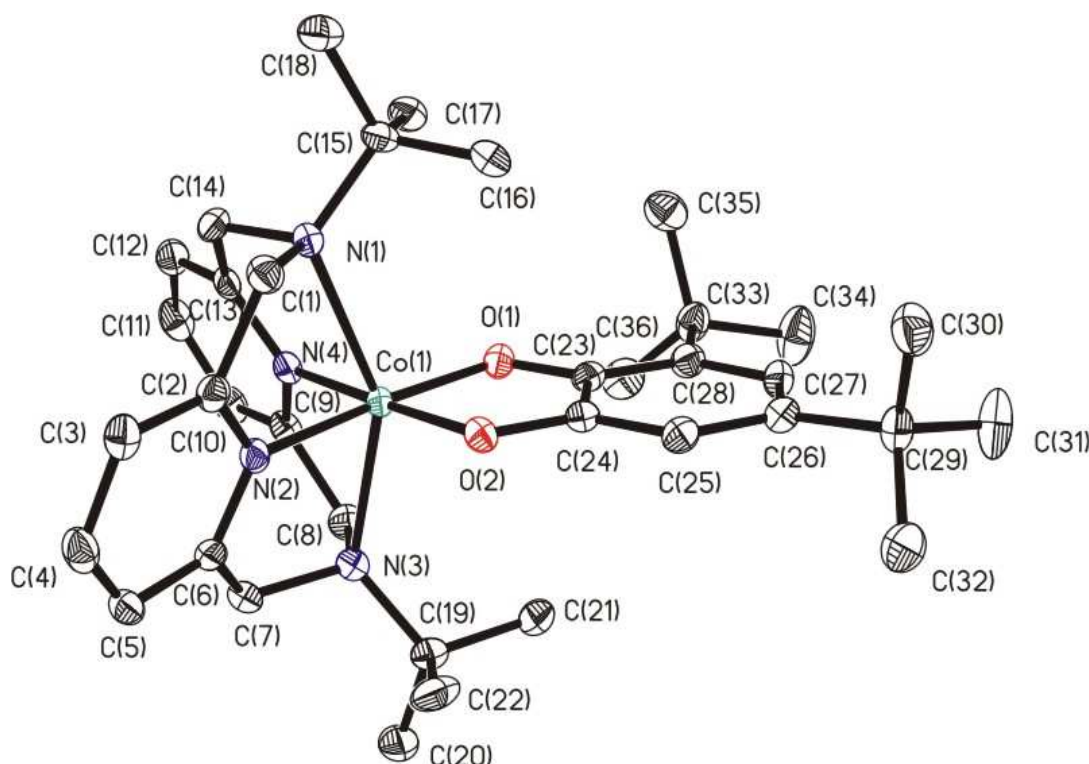


Abbildung 2.78: Perspektivische Ansicht von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})]^+$  bei  $T = 100 \text{ K}$

Bei  $T = 100 \text{ K}$  beträgt die mittlere Abweichung von der äquatorialen Ebene für das Kobalt(II)-Ion und die vier äquatorialen Donoratome  $0.014 \text{ \AA}$ . Der  $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Co-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel beträgt  $149.4^\circ$  und weicht somit deutlich von der Linearität ab. Dagegen liegen die äquatorialen Winkel im Bereich der oktaedrischen Idealwerte. Der Verdrillungswinkel des Pyridinophangerüsts beträgt  $75.6^\circ$ . Die Betrachtung der C-C-Bindungslängen im Dioxolenliganden zeigt im Gegensatz zu Verbindung **13** das mehr lokalisierte  $\pi$ -Bindungsschema eines *ortho*-Semichinons. Die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen C(25) und C(26) sowie C(27) und C(28) sind mit  $1.379 \text{ \AA}$  bzw.  $1.385 \text{ \AA}$  auffällig kürzer als die restlichen C-C-Abstände. Umgekehrt sind die C(23)-C(24)- und C(26)-C(27)-Bindungen mit Werten von  $1.432 \text{ \AA}$  bzw.  $1.417 \text{ \AA}$  gegenüber einer aromatischen C-C-Bindung elongiert. Die C-O-Abstände betragen  $1.313 \pm 0.002 \text{ \AA}$  und sind im Vergleich zu Komplex **13** (C-O-

Abstand  $1.361 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ) verkürzt. Auch dies lässt auf einen Semichinonatliganden schließen. <sup>[40]</sup>

**Tabelle 2.40: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) in**

**[Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(dbsq)][B(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>4</sub>] (14)**

	<b>T = 100 K</b>	<b>T = 400 K</b>
Co(1) - N(1)	2.308 (2)	2.320 (3)
Co(1) - N(2)	1.932 (2)	1.994 (3)
Co(1) - N(3)	2.368 (2)	2.371 (3)
Co(1) - N(4)	1.931 (2)	1.987 (3)
Co(1) - O(1)	1.888 (1)	1.974 (2)
Co(1) - O(2)	1.892 (1)	1.964 (2)
O(1) - C(23)	1.311 (2)	1.307 (4)
O(2) - C(24)	1.315 (3)	1.274 (4)
C(23) - C(24)	1.432 (3)	1.453 (5)
C(24) - C(25)	1.400 (3)	1.407 (5)
C(25) - C(26)	1.379 (3)	1.370 (5)
C(26) - C(27)	1.417 (3)	1.417 (5)
C(27) - C(28)	1.385 (3)	1.363 (5)
C(28) - C(23)	1.429 (3)	1.421 (5)
N(1) - Co(1) - N(2)	78.01 (7)	76.96 (15)
N(1) - Co(1) - N(3)	149.38 (6)	146.68 (12)
N(1) - Co(1) - N(4)	81.47 (7)	80.31 (15)
N(1) - Co(1) - O(1)	104.97 (6)	106.10 (12)
N(1) - Co(1) - O(2)	97.97 (6)	100.57 (12)
N(2) - Co(1) - N(3)	80.37 (7)	79.15 (15)
N(2) - Co(1) - N(4)	90.22 (7)	88.62 (12)
N(2) - Co(1) - O(1)	175.88 (7)	175.39 (13)
N(2) - Co(1) - O(2)	91.32 (7)	93.74 (11)
N(3) - Co(1) - N(4)	77.17 (7)	76.22 (15)
N(3) - Co(1) - O(1)	97.88 (6)	99.35 (11)
N(3) - Co(1) - O(2)	103.98 (6)	103.86 (12)
N(4) - Co(1) - O(1)	93.03 (7)	95.27 (12)
N(4) - Co(1) - O(2)	178.21 (7)	177.61 (12)
O(1) - Co(1) - O(2)	85.47 (6)	82.35 (10)



Für die Co-N<sub>Py</sub>-Bindungslänge wird ein mittlerer Wert von  $1.932 \pm 0.001 \text{ \AA}$  gefunden. Die Co-N<sub>Amin</sub>-Abstände betragen  $2.308 \text{ \AA}$  bzw.  $2.368 \text{ \AA}$ . Verglichen mit dem high-spin Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{Cl}_2)]_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ , für den ein durchschnittlicher Co-N<sub>Py</sub>-Abstand von  $2.089 \pm 0.007 \text{ \AA}$  und Co-N<sub>Amin</sub>-Abstände zwischen  $2.351 \text{ \AA}$  und  $2.460 \text{ \AA}$  gefunden wurden <sup>[86]</sup>, sind diese Co-N-Bindungslängen signifikant kürzer. Besonders gravierend ist dieser Unterschied für die Co-N<sub>Py</sub>-Bindungslänge, die um durchschnittlich  $0.016 \text{ \AA}$  kleiner ist. Bei der in der Arbeitsgruppe *Krüger* synthetisierten Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyc})](\text{BPh}_4) \cdot \text{MeCN}$  <sup>[87]</sup> handelt es sich um einen low-spin Kobalt(II)-Komplex. Hier betragen die durchschnittlichen Co-N<sub>Py</sub>- bzw. Co-N<sub>Amin</sub>-Bindungslängen  $1.906 \pm 0.008 \text{ \AA}$  bzw.  $2.366 \pm 0.006 \text{ \AA}$ . Aus diesen Vergleichen kann geschlossen werden, dass das Kobalt(II)-Ion in Verbindung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4]$  (**14**) im low-spin Zustand vorliegt. Auch der sehr kurze Co-O-Abstand von  $1.890 \pm 0.002 \text{ \AA}$  weist auf einen low-spin Komplex hin.

Während die C-C-Bindungen im Dioxolenliganden bei  $T = 400 \text{ K}$  kaum Veränderungen zeigen und weiterhin dem Semichinonat-Bindungslängenmuster entsprechen, ergeben sich hinsichtlich der Co-N<sub>Py</sub>- und Co-O-Bindungslängen signifikante Unterschiede. Sowohl der Co-N<sub>Py</sub>-Abstand als auch der Co-O-Abstand haben mit Werten von  $1.991 \pm 0.004 \text{ \AA}$  bzw.  $1.969 \pm 0.005 \text{ \AA}$  deutlich zugenommen. Hingegen haben sich die Co-N<sub>Amin</sub>-Bindungslängen nur unwesentlich vergrößert ( $2.320 \text{ \AA}$  und  $2.371 \text{ \AA}$ ). Dieser Befund ist ein Hinweis auf einen beginnenden Spinübergang des Kobalt(II)-Ions, der bei  $T = 400 \text{ K}$  noch nicht abgeschlossen ist. Magnetische Untersuchungen, auf die später eingegangen wird, bestätigen diese These. Die Kristallstrukturbestimmungen bei den verschiedenen Temperaturen liefern somit zwar keine Hinweise auf eine Valenztautomerie, wohl aber auf einen Spincrossover, der bei Kobalt(II)-Komplexen eher selten ist <sup>[12]</sup>. Erwähnenswert ist noch, dass der chinoide Charakter des Dioxolenliganden bei  $T = 400 \text{ K}$  zugenommen hat, was anhand der verkürzten C-O-Bindungslängen erkennbar ist.

### 2.4.3 Spektroskopische Untersuchungen

#### IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren der Verbindungen **13** und **14** finden sich die für gebundene Diazapyridinophanliganden typischen Banden wieder. Der Vergleich mit ähnlichen Eisenkomplexen ist in Tabelle 2.41 wiedergegeben. Die Banden der Dioxolenliganden überlagern mit denen des Makrozyklus und können nicht eindeutig zugewiesen werden.

**Tabelle 2.41:** Vergleich der IR-Daten [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Komplexe **13** und **14** mit  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbsq})]^{2+}$  und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$  <sup>[40]</sup>

<b>13</b>	<b>14</b>	$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})]^+$	$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbsq})]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$
3054	3057	3055		3055
	2970	2998; 2982		2980
2949		2951	2961	
2864	2904		2871	
1608	1604	1607	1663; 1606	1601
1579	1577	1580	1583	1580
1556	1553			
	1511			
1479	1478	1477	1478	1477
		1458	1447	1465
1439	1434	1445		1431
1414	1401	1427	1424	1404
1384	1381	1384; 1376	1375	1388
1358	1359	1359		
1320				
1281		1280	1278	
1243	1249		1242	
1203	1226			1192
1163	1179	1165		1162
1096	1099		1095	
	1083			
1032		1029	1028	1032
	1012	1003	1000	
980		980	980	
936	913			
858	849	874	876	
783	795		800	748
735	743	735	760	737; 723
709	711	707		706; 678
624			637; 626	
612		613		612
	544			
	518			
	497			

### NMR-Spektroskopie

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  (**13**) ist in Abbildung 2.79 dargestellt und zeigt, dass der Komplex in Lösung als diamagnetische low-spin Verbindung vorliegt.

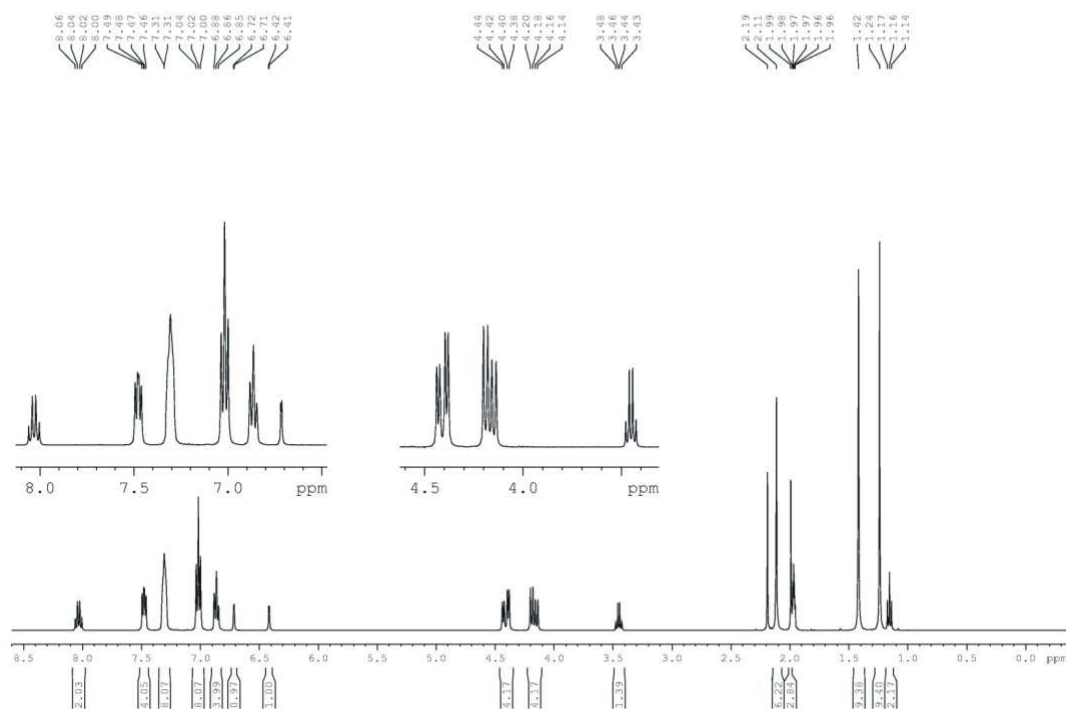


Abbildung 2.79:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  (13) in  $\text{CD}_3\text{CN}$

Auf den ersten Blick fällt der doppelte Signalsatz des Pyridinophanliganden auf, der eine Folge der Symmetrierniedrigung durch die asymmetrische 3,5-Di-*tert*-butylcatecholat-einheit ist. Die *para*-ständigen Protonen des makrozyklischen Pyridinrings treten daher als zwei ineinandergeschobene Triplets bei  $\delta = 8.04$  ppm (t, 1 H, 4-PyH;  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz) und bei  $\delta = 8.02$  ppm (t, 1 H, 4-PyH;  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz) in Resonanz. Für die Protonen in *meta*-Position werden zwei Dubletts bei  $\delta = 7.48$  ppm (d, 2 H, 3,5-PyH<sub>2</sub>;  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz) und bei  $\delta = 7.47$  ppm (d, 2 H, 3,5-PyH<sub>2</sub>;  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz) beobachtet. Die Methylenprotonen bilden zwei AB-Systeme, die aus je zwei Dubletts bestehen. Das erste Dublett-Paar wird bei  $\delta = 4.42$  ppm (d, 2 H;  $^2J_{\text{HH}} = 17.0$  Hz) und bei  $\delta = 4.18$  ppm (d, 2 H;  $^2J_{\text{HH}} = 17.0$  Hz) detektiert, das zweite tritt bei  $\delta = 4.40$  ppm (d, 2 H;  $^2J_{\text{HH}} = 17.0$  Hz) und bei  $\delta = 4.16$  ppm (d, 2 H;  $^2J_{\text{HH}} = 17.0$  Hz) in Resonanz. Die Protonen der Methylsubstituenten liefern nur ein Singulett bei  $\delta = 2.11$  ppm (s, 6 H). Die Signale der aromatischen Protonen des 3,5-Di-*tert*-butylcatecholatligenanden werden als zwei Dubletts bei  $\delta = 6.72$  ppm (d, 1 H;  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz) und bei  $\delta = 6.42$  ppm (d, 1 H;  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz) beobachtet. Für die Methylprotonen der beiden *tert*-Butylsubstituenten werden zwei Singulett bei  $\delta = 1.42$  ppm (s, 9 H) und bei  $\delta = 1.24$  ppm (s, 9 H) detektiert.

Die Phenylprotonen des Tetraphenylborat-Anions liefern drei Signale bei  $\delta = 7.31$  ppm (8 H, 2,6-PhH; keine Aufspaltung erkennbar), bei  $\delta = 7.02$  ppm (t, 8 H, 3,5-PhH;  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz) und bei  $\delta = 6.86$  ppm (t, 4 H, 4-PhH;  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz). Außerdem ist bei  $\delta = 1.99$  ppm (s, 3 H) das Signal des im Kristallgitter enthaltenen ungebundenen Acetonitrils erkennbar. Daneben

befinden sich bei  $\delta = 3.45$  ppm das Quartett- (q, 1.4 H;  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz) und bei  $\delta = 1.16$  ppm (t, 2.2 H;  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz) das Triplett-Signal des ebenfalls im Kristallgitter eingebauten Diethylethers. Das Integrationsverhältnis dieser Lösungsmittelsignale weist für Komplex **13** auf Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{dbc}](\text{BPh}_4) \cdot 0.9 \text{ MeCN} \cdot 0.1 \text{ Et}_2\text{O}$  hin.

Der paramagnetische Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (**14**) weist im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Vielzahl von verbreiterten Signalen im Bereich von -103 ppm bis 78 ppm auf. Daneben sind die Signale des diamagnetischen Tetrakis(4-chlorphenyl)borat-Anions zu finden, wobei nur eines der beiden Signale aufgespalten ist. Das zweite Signal ist verbreitert, was wahrscheinlich auf Fernkopplungen zurückzuführen ist. In Tabelle 2.42 sind die einzelnen Signale aufgelistet.

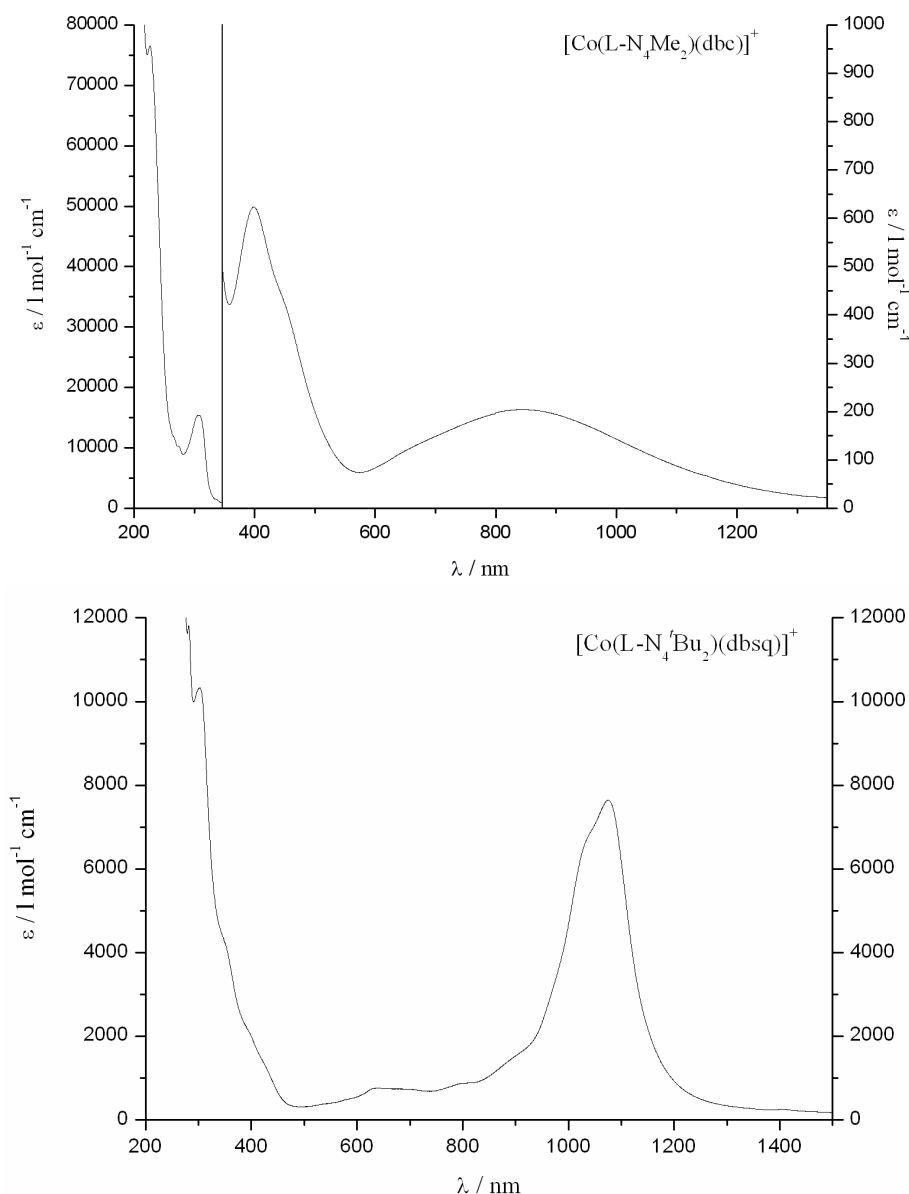
**Tabelle 2.42:** NMR-Daten (ppm) des Komplexes  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (**14**) in  $\text{CDCl}_3$

Verbindung	Chemische Verschiebung in ppm
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$ ( <b>14</b> )	77.80, 33.13, 32.65, 31.06, 24.62, 22.26, 21.71, 15.67, 14.80, 14.26, 3.17, 1.27, -18.31, -102.87 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4^-$ : 7.75 (br, 8 H), 7.41 (d, 8 H)

### UV-Vis-Spektroskopie

Die Elektronenanregungsspektren der beiden Komplexe  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  (**13**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (**14**) sind in Abbildung 2.80 wiedergegeben. Bei der Berechnung der Extinktionskoeffizienten für **13** wurde die molare Masse der lösungsmittelhaltigen Spezies  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{dbc}](\text{BPh}_4) \cdot 0.8 \text{ MeCN} \cdot 0.2 \text{ Et}_2\text{O}$  verwendet (vgl. Kapitel 2.4.1).

Die für Komplex **13** zu erwartenden d-d-Übergänge können im Elektronenanregungsspektrum aufgrund der Überlagerung mit intensiveren Banden nicht beobachtet werden. Das Spektrum weist eine breite Bande bei  $\lambda = 845$  nm ( $\epsilon_{\text{M}} = 204 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) auf. Diese stammt wie ein Literaturvergleich zeigt von einem LMCT-Übergang. Die Bande bei  $\lambda = 399$  nm ( $\epsilon_{\text{M}} = 623 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) mit einer nachfolgenden Schulter bei  $\lambda = 445$  nm (sh;  $\epsilon_{\text{M}} = 440 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) resultiert ebenfalls aus einem LMCT-Übergang.<sup>[88]</sup> Im Spektrum sind darüber hinaus noch zwei intensive Banden bei  $\lambda = 227$  nm ( $\epsilon_{\text{M}} = 76500 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und bei  $\lambda = 307$  nm ( $\epsilon_{\text{M}} = 15400 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) zu erkennen, die möglicherweise auf intra-Ligand-Elektronenanregungen oder Charge-Transfer-Übergänge zurückzuführen sind.<sup>[40]</sup>



**Abbildung 2.80: UV-Vis-Spektrum der Komplexe  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  (**13**) und  $[\text{Co}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (**14**) in Acetonitril**

Auch im UV-Vis-Spektrum von Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (**14**) können aufgrund der Überlagerung mit intensiveren Banden keine d-d-Übergänge beobachtet werden. Das UV-Vis-Spektrum von **14** zeigt eine Bande hoher Intensität bei  $\lambda = 1075 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{M}} = 7640 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), der drei Schultern vorausgehen ( $\lambda = 805 \text{ nm}$  (sh),  $\epsilon_{\text{M}} = 877 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 905 \text{ nm}$  (sh),  $\epsilon_{\text{M}} = 1570 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 1042 \text{ nm}$  (sh)  $\epsilon_{\text{M}} = 6900 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Daneben wird noch eine Bande bei  $\lambda = 664 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{M}} = 737 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) beobachtet. Diese Banden können aufgrund ihrer Lage und ihrer molaren Extinktionskoeffizienten Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet werden. Vermutlich handelt es sich dabei um MLCT-Übergänge. <sup>[39]</sup> Außerdem wird bei  $\lambda = 303 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{M}} = 10300 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) eine intensive Bande mit einer nachfolgenden Schulter bei  $\lambda = 340 \text{ nm}$  (sh;  $\epsilon_{\text{M}} = 4600 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) detektiert, für die als

mögliche Ursachen  $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw.  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge oder aber Charge-Transfer-Übergänge in Frage kommen.

#### 2.4.4 Magnetische Untersuchungen

Für den diamagnetischen Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  (**13**) wurde aufgrund der NMR-Daten auf eine magnetische Suszeptibilitätsbestimmung verzichtet. Nur der paramagnetische Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (**14**) wurde hinsichtlich seines magnetischen Verhaltens mittels SQUID-Magnetometrie untersucht. Abbildung 2.81 zeigt die Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für Komplex **14**.

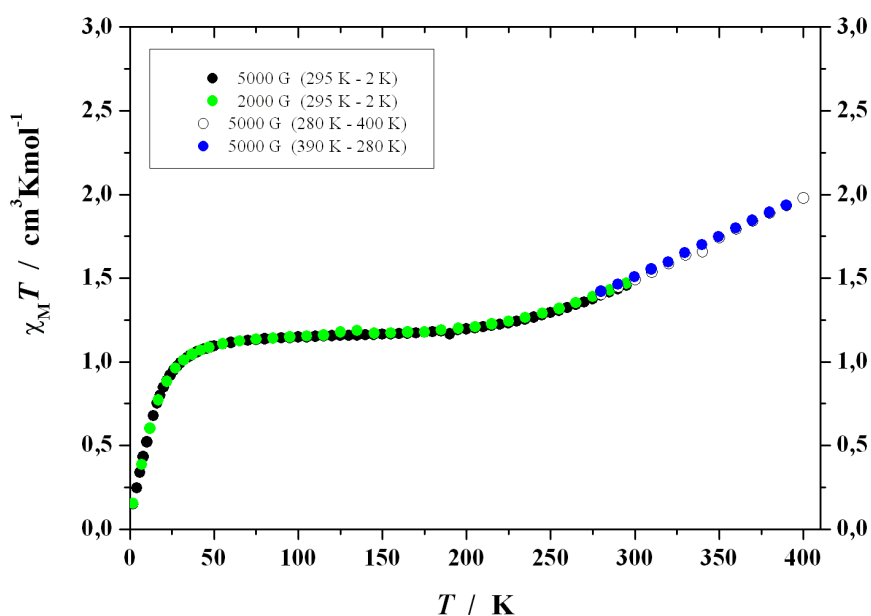


Abbildung 2.81: Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (**14**)

Während im Temperaturbereich zwischen 50 K und 200 K die Werte für  $\chi_M T$  relativ konstant bei etwa  $1.16 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  liegen, ist bei  $T > 200 \text{ K}$  ein deutlicher Anstieg der Kurve zu beobachten. Das effektive magnetische Moment beträgt im Temperaturintervall von 50 K bis 200 K  $\mu_{\text{eff}} = 2.96 \mu_B$  und erreicht bei  $T = 400 \text{ K}$  einen Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 3.98 \mu_B$ . Bei Temperaturen oberhalb von 200 K zeichnet sich ein beginnender Spinübergang in den high-spin Zustand ab, der für Kobalt(II)-Komplexe eher selten ist <sup>[12]</sup>. Der Befund der Röntgenstrukturanalyse, wonach  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (**14**) bei  $T = 100 \text{ K}$  als low-spin Komplex vorliegt und einen Spinübergang in den high-spin Zustand durchläuft, der bei  $T = 400 \text{ K}$  noch nicht vollständig abgeschlossen ist, wird durch diese Ergebnisse somit bestätigt. Während in der Literatur <sup>[39]</sup> für high-spin Kobalt(II)-Semichinonat-Komplexe

antiferromagnetische Kopplungen beschrieben werden, liegt hier (bei Temperaturen unterhalb von 200 K) eine ferromagnetische Kopplung zwischen dem low-spin Kobalt(II)-Ion und dem Semichinonatliganden vor. Ob sich das Kopplungsverhalten beim Übergang zum high-spin Kobalt(II)-Komplex ändert, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Eine Valenztautomerie, das heißt der Übergang vom paramagnetischen Kobalt(II)-Komplex  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (**14**) hin zu einer diamagnetischen  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbc})]^+$ -Spezies mit einem low-spin Kobalt(III)-Ion bei tiefen Temperaturen wird nicht beobachtet. Möglicherweise unterstützt der Makrozyklus  $\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2$ , der aufgrund der sterisch aufwendigen *tert*-Butylsubstituenten stets relativ große Metall- $\text{N}_{\text{Amin}}$ -Abstände bedingt, eine Komplexierung des recht kleinen low-spin Kobalt(III)-Ions nicht. Dies ist unseres Wissens das erste Beispiel eines Kobalt(II)-Semichinonat-Komplexes, der statt einer Valenztautomerie einen Spinübergang aufweist.

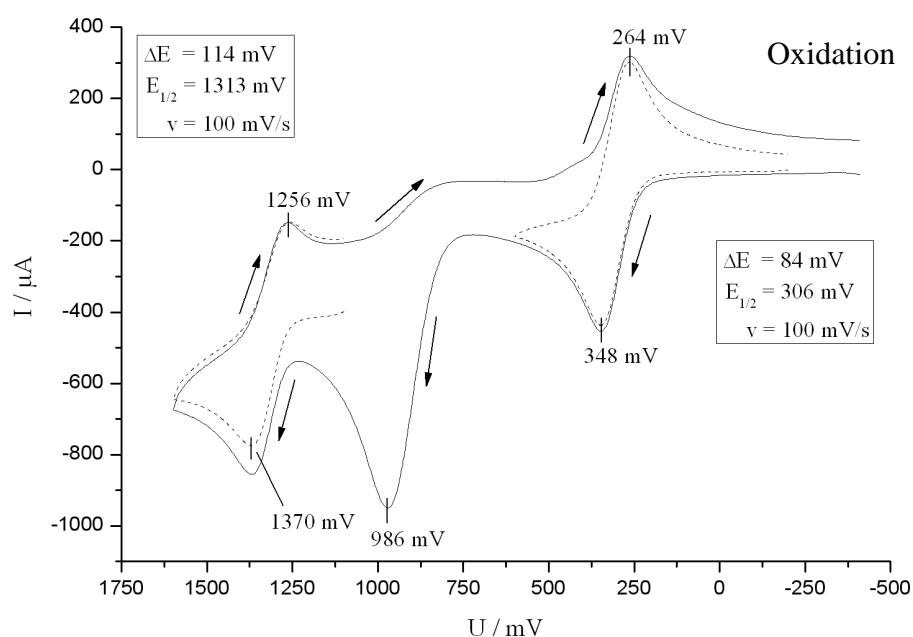
#### 2.4.5 Elektrochemische Untersuchungen

Die elektrochemischen Untersuchungen der Komplexe **13** und **14** erfolgten in Acetonitril.

Für den Komplex  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  (**13**) wird bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = 306 \text{ mV vs. SCE}$  eine quasireversible Oxidation beobachtet, die auf die Oxidation des 3,5-Di-*tert*-butylcatecholats zum 3,5-Di-*tert*-butylsemichinonat zurückzuführen ist. Das Stromstärkeverhältnis beträgt  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}| \approx 1$ , die Potentialdifferenz liegt mit  $\Delta E = 118 \text{ mV}$  oberhalb des für elektrochemisch reversible Reaktionen typischen Bereichs von 60 mV bis 80 mV. Die genauen Werte sind in Tabelle 2.43 aufgeführt, das Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 2.82 gezeigt. Zusätzlich zu dieser Redoxreaktion findet bei  $E = 986 \text{ mV vs. SCE}$  die irreversible Oxidation des Tetraphenylborat-Anions statt. Außerdem kann bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = 1313 \text{ mV vs. SCE}$  eine dritte Oxidationsreaktion festgestellt werden, die der Weiteroxidation des 3,5-Di-*tert*-butylsemichinonats zum 3,5-Di-*tert*-butylchinon zugeschrieben wird. Da die Werte des Stromstärkeverhältnis mit der Vorschubgeschwindigkeit variieren und Potentialdifferenz einen Wert von  $\Delta E = 114 \text{ mV}$  annimmt, kann die Reaktion elektrochemisch als quasireversibel eingestuft werden. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Auswertung bezüglich Reversibilität durch die vorausgehende irreversible Oxidation erschwert wurde. Die beobachteten Redoxpotentiale stimmen gut mit denen vergleichbarer Kobalt(III)-Catecholat-Komplexe überein <sup>[88]</sup>.

**Tabelle 2.43:** Stromstärkenverhältnis  $|i_{pa}/i_{pc}|$ , Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  sowie  $\Delta E$  für  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  (**13**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten  $v$

	$v / \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$ i_{pa}/i_{pc} $	$E_{1/2} / \text{mV}$	$\Delta E / \text{mV}$
<b>Oxidation 1</b>	200	1.02	307	102
	100	1.00	306	84
	50	0.98	306	74
	20	0.94	306	68
	10	0.71	305.5	69
<b>Oxidation 3</b>	200	0.98	1314	128
	100	1.10	1313	114
	50	1.20	1308	104
	20	1.18	1302.5	107
	10	0.88	1303	96
<b>Reduktion</b>	200	0.91	-627	134
	100	0.91	-626	108
	50	0.93	-625	92
	20	0.91	-624	80
	10	0.90	-624	76



**Abbildung 2.82:** Cyclovoltammogramm für  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  (**13**) in Acetonitril

Komplex **13** kann elektrochemisch bei einem Potential von  $E_{1/2} = -626 \text{ mV}$  vs. SCE reduziert werden (siehe Abbildung 2.83). Hierbei handelt es sich um die  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ -Reduktion. Das Redoxpotential steht in guter Übereinstimmung mit den für vergleichbare Kobalt(III)-Catechol-Komplexe beobachteten Werten <sup>[88]</sup>. Das Stromstärkeverhältnis nimmt bei allen



Vorschubgeschwindigkeiten einen Wert von  $|i_{pa} / i_{pc}| \approx 0.91$  an, die Potentialdifferenz beträgt  $\Delta E = 108 \text{ mV}$ . Die Reduktion ist daher als quasireversibel zu bezeichnen.

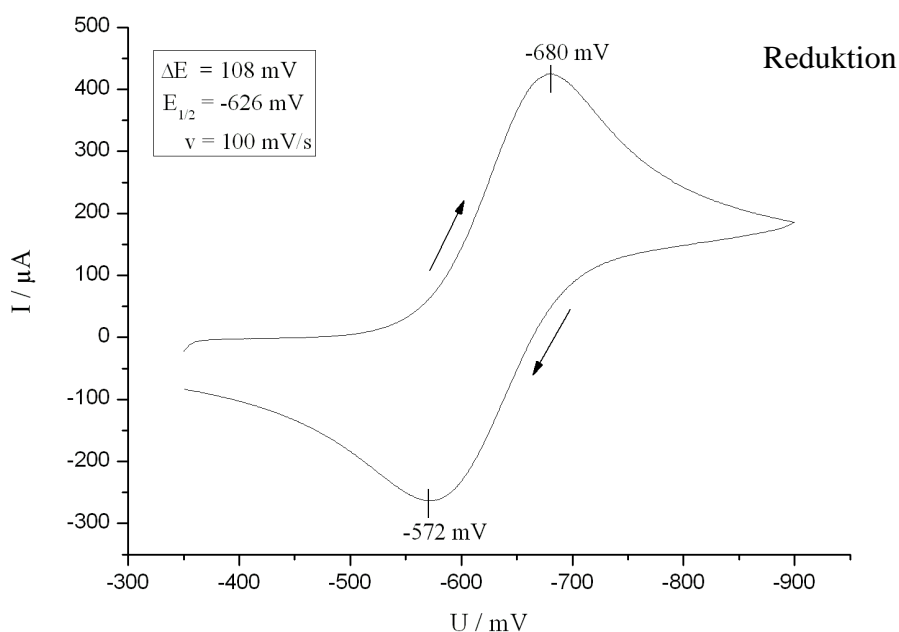


Abbildung 2.83: Cyclovoltammogramm für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  (**13**) in Acetonitril

Auch der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4]$  (**14**) zeigt rege Redoxaktivität (siehe Abbildungen 2.85 und 2.86). Bei einem Potential von  $E = 436 \text{ mV}$  vs. SCE findet eine Oxidation statt, die auf den ersten Blick irreversibel erscheint. Tatsächlich liegt hier jedoch ein EC-Prozess vor (EC: Elektronentransfer mit anschließender chemischer Reaktion), wie er in ähnlicher Form bereits für den bekannten Eisen(III)-Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  beschrieben wurde <sup>[40]</sup>. In Analogie zu diesem Komplex wird für **14** ein durch die Elektronenabgabe bedingter Zerfall in eine  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]^{2+}$ -Spezies und freies 3,5-Di-*tert*-butylchinon postuliert, welches bei einem deutlich negativeren Potential wieder reduziert wird (siehe unten) <sup>[40]</sup>. In Abbildung 2.84 ist der postulierte EC-Prozess schematisch aufgezeigt.

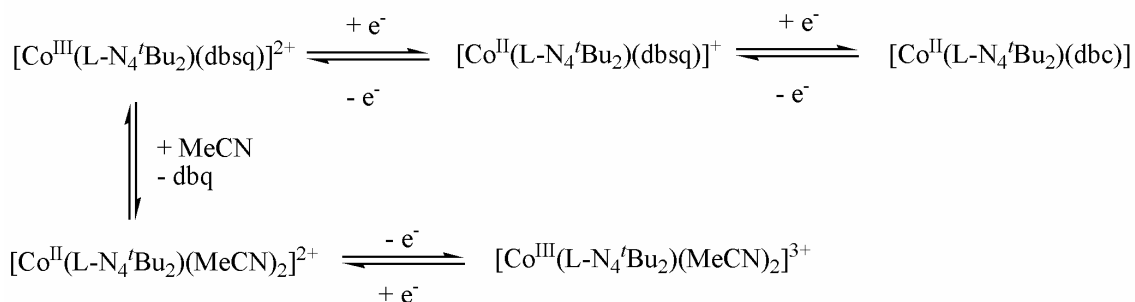


Abbildung 2.84: Reaktionsschema des EC-Prozesses von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (**14**) in Acetonitril

Die in Folge der Elektronenabgabe erzeugte  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]^{2+}$ -Spezies wird bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = 737 \text{ mV vs. SCE}$  oxidiert. Ein Vergleich mit dem Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ , für den ein Wert von  $E_{1/2} = 742 \text{ mV vs. SCE}$  ermittelt wurde, zeigt, dass es sich bei dieser  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)]^{2+}$ -Spezies um  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$  handelt. Dieser Befund unterstützt den oben postulierten Mechanismus. Das Stromstärkeverhältnis nimmt bei den verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten unterschiedliche Werte an und weicht zudem vom Idealwert  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}| \approx 1$  ab. Mit einer Potentialdifferenz von  $\Delta E = 82 \text{ mV}$  kann diese Reaktion als elektrochemisch quasireversibel angesehen werden. Bei  $E = 1160 \text{ mV vs. SCE}$  findet eine dritte Redoxreaktion statt, die auf die irreversible Oxidation des Tetrakis(4-chlorphenyl)borat-Anions zurückgeht (ohne Abbildung).

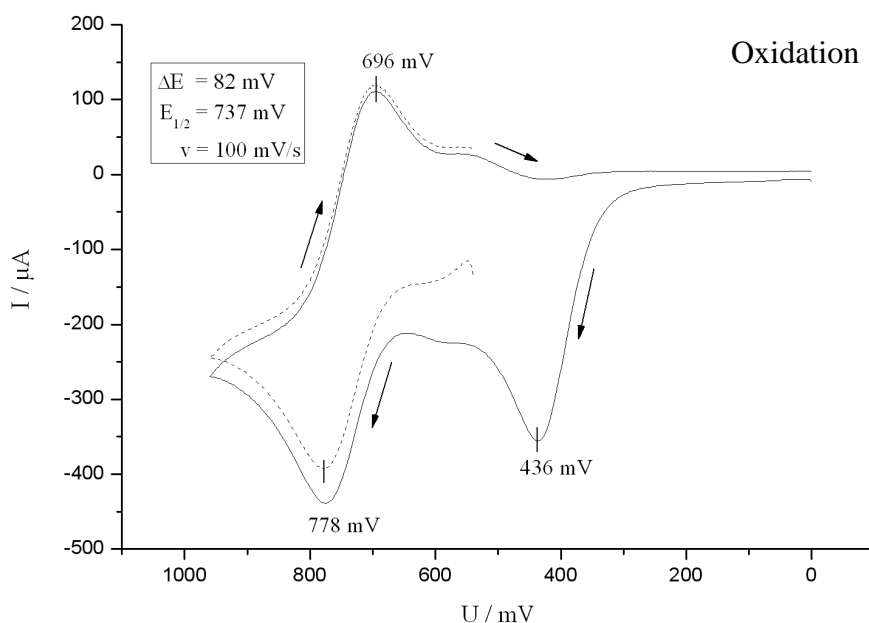


Abbildung 2.85: Cyclovoltammogramm für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (**14**) in Acetonitril

Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (**14**) lässt sich bei einem Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = -383 \text{ mV vs. SCE}$  elektrochemisch reversibel reduzieren. Die Elektronenaufnahme erfolgt durch den Semichinonatliganden, der dabei zum 3,5-Di-*tert*-butylcatechol reduziert wird. Das Stromstärkeverhältnis nimmt einen konstanten Wert von  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}| \approx 1$  an. Die Potentialdifferenz beträgt  $\Delta E = 80 \text{ mV}$ .

Wird die Messlösung für 30 Minuten bei einem Potential von  $E = 600 \text{ mV vs. SCE}$  oxidiert, um die oben beschriebene erste, scheinbar irreversible Oxidation ( $E = 436 \text{ mV vs. SCE}$ ) vollständig ablaufen zu lassen, so ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen der dann aufgenommenen Messkurve und der Startmessung. Aus dem in Abbildung 2.86 dargestellten Cyclovoltammogramm wird ersichtlich, dass die Reduktion nicht mehr länger reversiblen Charakter aufweist, sondern dass der Reduktionsanteil drastisch zugenommen hat. Der

ursprünglichen Reduktionsreaktion ist nun die Reduktion des bei der Oxidation bei  $E = 436 \text{ mV vs. SCE}$  freigesetzten 3,5-Di-*tert*-butylchinons zum 3,5-Di-*tert*-butylsemichinonat überlagert. Der dadurch wieder gebildete Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (**14**) wird beim gleichen Potential - wie oben beschrieben - reversibel zum korrespondierenden Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbc})]$  reduziert. Bei einem nur geringfügig abweichenden Potential von  $E = 442 \text{ mV vs. SCE}$  tritt wieder die vermeintlich irreversible Oxidation von Komplex **14** auf, wodurch der Zyklus abgeschlossen wird. Ähnliche Beobachtungen wurden für Zink(II)-Semichinonat-Komplexe beschrieben <sup>[89]</sup>.

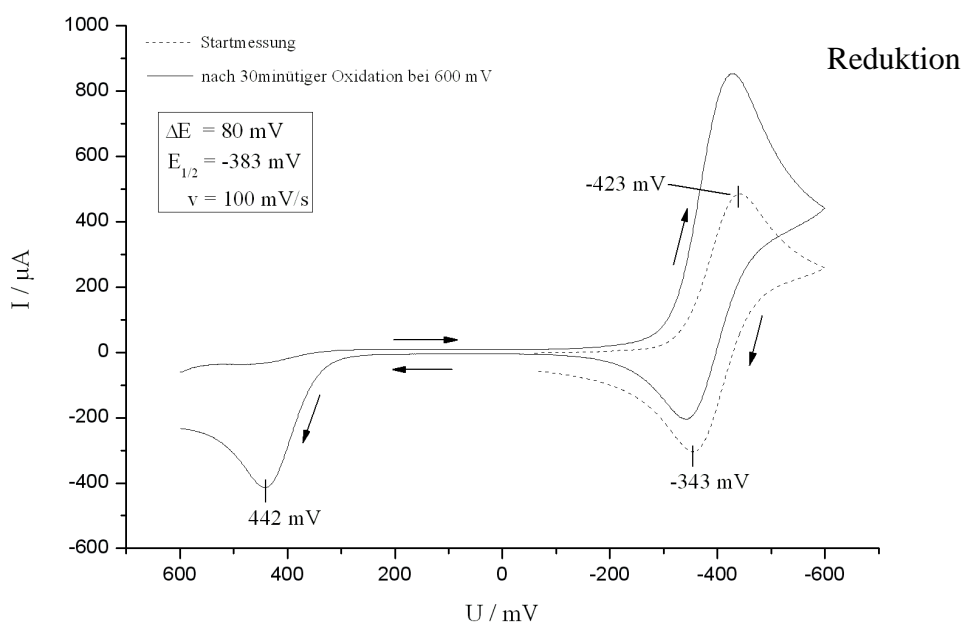


Abbildung 2.86: Cyclovoltammogramm für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (**14**) in Acetonitril

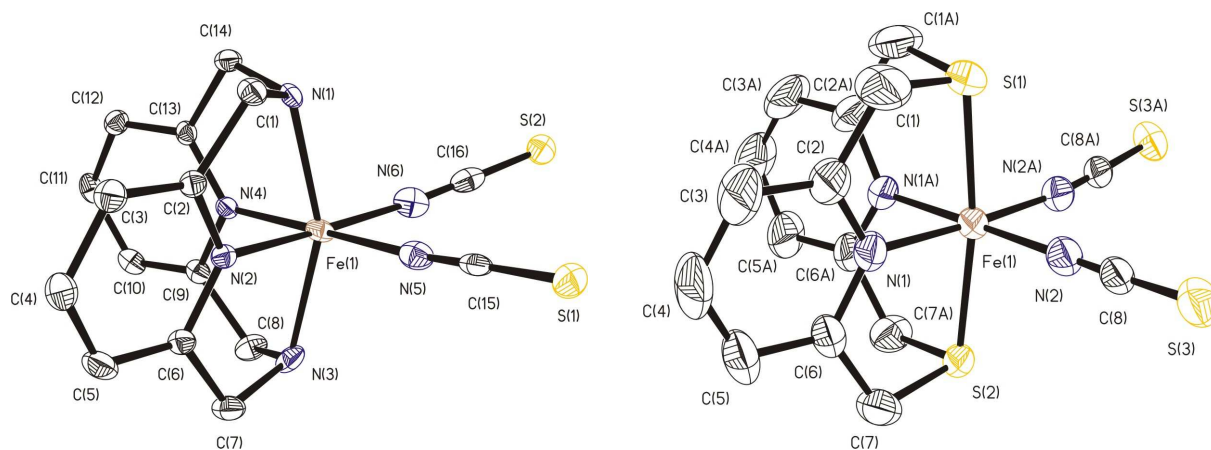
Die detaillierten Messwerte sind in Tabelle 2.44 wiedergegeben.

Tabelle 2.44: Stromstärkenverhältnis  $|i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}}|$ , Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  sowie  $\Delta E$  für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (**14**) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten  $v$

	$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$ i_{\text{pa}} / i_{\text{pc}} $	$E_{1/2} / \text{mV}$	$\Delta E / \text{mV}$
<b>Oxidation 2</b>	200	1.01	737	100
	100	1.15	737	82
	50	1.25	737	74
	20	1.52	737	66
	10	1.37	736.5	67
<b>Reduktion</b>	200	1.00	-383	96
	100	0.98	-383	80
	50	0.98	-382.5	73
	20	0.96	-383	66
	10	0.87	-384	68

### 3 Zusammenfassung und Ausblick

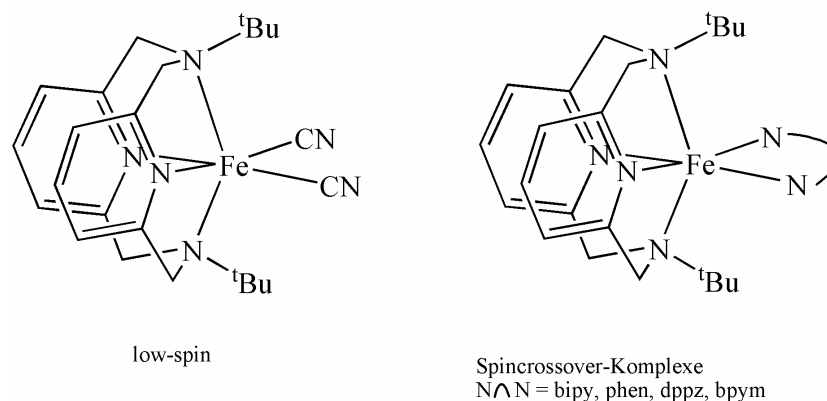
Mit den Komplexen  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (**1**) und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (**2**) konnten zwei neue Spincrossover-Verbindungen synthetisiert werden, die Thiocyanat-Anionen als Liganden beinhalten. Die Serie der bereits 2003 beschriebenen Bisthiocyanato-eisen(II)-Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  <sup>[30]</sup> wird damit um die Analoga mit den makrozyklischen Pyridinophanliganden  $\text{L-N}_4\text{H}_2$  und  $\text{L-N}_2\text{S}_2$  ergänzt. Dabei ist zu erwähnen, dass es sich bei  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$  um einen reinen high-spin Komplex handelt. Die Kristallstrukturen beider Verbindungen zeigen bei den verschiedenen Messtemperaturen jeweils signifikante Bindungslängenunterschiede. Die magnetischen Untersuchungen für Komplex **1** wurden aufgrund der verwitterungsanfälligen Kristalle mit einer lösungsmittelfreien Probe ( $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$ ) durchgeführt. Sowohl die SQUID-Magnetometrie als auch die Mößbauer-Spektroskopie zeigen einen unvollständigen Spinübergang, bei dem bei tiefen Temperaturen ein high-spin Restanteil von 30 % verbleibt. Die Übergangstemperatur beträgt  $T_{1/2} = 141 \text{ K}$ . Die durch die SQUID-magnetometrische Untersuchung ermittelte Übergangstemperatur für den Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (**2**) beträgt  $T_{1/2} = 232 \text{ K}$ . Im Gegensatz zur Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$  kann für beide Komplexe keine Hysterese beobachtet werden. In Abbildung 3.1 sind perspektivische Ansichten der beiden Komplexe gezeigt.



**Abbildung 3.1:** Perspektivische Ansichten von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2]$  in **1** (links) und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2]$  in **2** (rechts)

Der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$  (**3**) ist das erste Beispiel einer eisen(II)-haltigen low-spin Verbindung, die den makrozyklischen Pyridinophanliganden  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  enthält. Aufgrund der großen Ligandenfeldstärke der Cyanid-Anionen in Kombination mit dem Makrozyklus  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  liegt das Eisen(II)-Ion in **3** sowohl im Feststoff als auch in Lösung im low-spin Zustand vor. Der Komplex wurde vollständig charakterisiert und konnte als Referenzsubstanz für analoge Eisen(II)-Komplexe herangezogen werden.

Durch die Verwendung von Coliganden mit geringerer Ligandenfeldstärke (verglichen zum Cyanid-Anion) gelang es in der vorliegenden Arbeit erstmals, Spincrossover-Komplexe mit dem Liganden  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  zu synthetisieren. Dabei handelt es sich um die Eisen(II)-Komplexe  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**4**),  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**),  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**),  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (**6**) sowie  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7**), bei denen aromatische Diimine als Coliganden eingesetzt wurden. Alle Komplexe weisen die für Spincrossover-Verbindungen typische  $\text{FeN}_6$ -Koordinationsumgebung auf. Mit Ausnahme von Verbindung **6**, für die wegen einer inkommensurablen Modulation nur eine Messung erfolgen konnte, wurden für alle Komplexe Kristallstrukturen bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Röntgenstrukturanalysen zeigen dabei mehr oder weniger ausgeprägte Bindungslängenunterschiede, die jeweils auf einen Spincrossover schließen lassen. Die magnetischen Untersuchungen mittels SQUID-Magnetometrie zeigen für die Komplexe **4** ( $T_{1/2} = 177 \text{ K}$ ), **5a** ( $T_{1/2} = 179 \text{ K}$ ), **5b** ( $T_{1/2} \approx 347 \text{ K}$ ), **6** ( $T_{1/2} = 275 \text{ K}$ ) und **7** ( $T_{1/2} \approx 335 \text{ K}$ ) Spinübergänge mit unterschiedlichen Verläufen und Übergangstemperaturen. Besonders hervorzuheben sind dabei die analogen Komplexe **5a** und **5b**, die sich zwar lediglich durch das im Kristallgitter eingebaute Lösungsmittelmolekül unterscheiden, jedoch völlig verschiedene magnetische Eigenschaften und Spinübergangsarten aufweisen. Dieses Beispiel belegt den drastischen Einfluss, den nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle auf die Art und die Übergangstemperatur eines Spincrossover haben können. Keiner der Spinübergänge geht mit einer Hysterese einher. Die Spinübergänge der Komplexe können auch anhand der Mößbauer-Spektroskopie nachvollzogen werden. Dabei konnten für den low-spin und den high-spin Zustand vergleichbare Quadrupolaufspaltungen beobachtet werden, wohingegen sich die Isomerieverschiebungen deutlich unterschieden. In Abbildung 3.2 sind die Strukturformeln der Komplexe wiedergegeben.



**Abbildung 3.2: Strukturformeln des low-spin Komplexes 3 und der Spin-crossover-Komplexe 4, 5a, 5b, 6 und 7**

Die Verwendung des Dipyridophenazin-Liganden führte nicht zu „ $\pi$ -stacking“ im Festkörper, da die Tetraphenylborat-Anionen wie eine Art „Puffer“ wirken und mögliche Wechselwirkungen zwischen den ausgedehnten aromatischen Einheiten unterbinden. Abhilfe könnten planare Gegen-Anionen mit aromatischen Funktionen schaffen, die ihrerseits  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem Dipyridophenazin-Liganden ausbilden könnten. Somit könnte vielleicht eine Hysterese in der Spinübergangskurve induziert werden. Generell stellt die Synthese von neutralen Komplexen eine zukünftige Herausforderung da, da dadurch die „Pufferwirkung“ von Gegenionen unterbunden wird. Da durch den Einsatz des Liganden Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppz) in Verbindung **6** ein Spin-crossover-Komplex erhalten werden konnte, eröffnet sich hier die Möglichkeit, durch das Einführen einer zweiten Koordinationsstelle bei diesem Coliganden potentielle zweikernige Spin-crossover-Komplexe herzustellen, die den Makrozyklus  $L-N_4^tBu_2$  beinhalten. Aromaten stellen gute Vermittler von Austauschwechselwirkungen dar, so dass prinzipiell eine Kommunikation zwischen den Metallzentren möglich ist. Falls ein durch die Einführung zusätzlicher Koordinationsstellen modifizierter Dipyridophenazin-Ligand ebenfalls zu einem Spinübergang beim Eisen(II)-Ion führt, könnte der Wechsel des Spinzustands über das aromatische System zum zweiten Eisen(II)-Ion kommuniziert werden und so interessante Kopplungseffekte bewirken.

Erstmals konnten mit dem Pyridinophanliganden  $L-N_4Me_2$  auch zweikernige Spin-crossover-Komplexe hergestellt werden. Der Einsatz des potentiellen Brückenliganden 2,2'-Bipyrimidin führte jedoch stets zum einkernigen low-spin Komplex  $[Fe(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$  (**8**). Dies ist vermutlich auf Abstoßungseffekte zwischen den beiden zweifach positiv geladenen  $[Fe(L-N_4Me_2)]^{2+}$ - und  $[Fe(L-N_4Me_2)(bpym)]^{2+}$ -Fragmenten zurückzuführen, die durch den neutralen Brückenliganden nicht kompensiert werden können. Daher wurden anionische

Brückenliganden wie das Bibenzimidazolat-, das Benzimidazol-2-carboxylat- und das 2,5-Pyrazindicarboxylat-Dianion eingeführt.

Bei dem Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**) handelt es sich um einen zweikernigen Spincrossover-Komplex, der sozusagen die „Verdopplung“ der bereits bekannten Spincrossover-Verbindung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyc})](\text{ClO}_4)$  <sup>[30]</sup> darstellt. Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften mittels SQUID-Magnetometrie zeigt einen graduellen Übergang mit einer Übergangstemperatur von  $T_{1/2} \approx 260$  K. Bei  $T = 400$  K ist der Übergang in den high-spin Zustand noch nicht vollständig abgeschlossen. Die Mößbauer-Spektren stimmen mit den Befunden der SQUID-magnetometrischen Untersuchungen überein. Beide Analysemethoden stehen jedoch im Widerspruch zur Röntgenstrukturanalyse, die für einen low-spin Eisen(II)-Komplex im kompletten Temperaturbereich spricht. Allerdings kann die exakte Zusammensetzung des Kristalls bezüglich der eingebauten Lösungsmittelmoleküle nicht geklärt werden. Daher ist anzunehmen, dass sich der Lösungsmittelgehalt des Kristalls von dem der mikrokristallinen Gesamtmenge unterscheidet, wodurch ein unterschiedliches magnetisches Verhalten hervorgerufen wird. Der mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchte Einkristall ist somit nicht als repräsentatives Beispiel der Durchschnittsmenge aufzufassen.

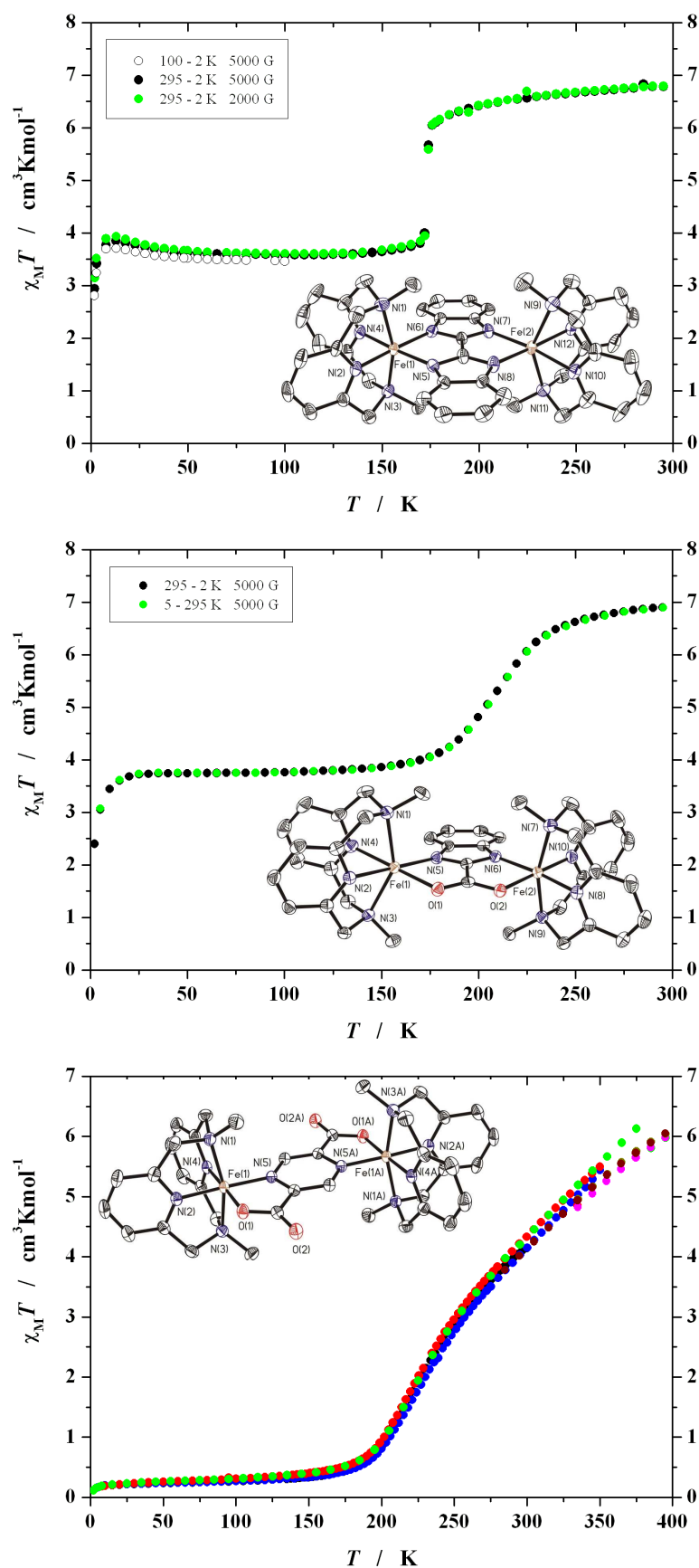
Der einkernige Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})] \cdot 4 \text{ MeOH}$  (**9**) liegt als low-spin Verbindung vor. Als endständiger Ligand erzeugt das Bibenzimidazolat-Dianion in Kombination mit dem Pyridinophanliganden  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  ein Ligandenfeld, das zu stark ist, um einen Spinübergang zu ermöglichen. Der zweikernige Komplex  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (**10**), in dem das Bibenzimidazolat-Dianion als Brückenligand fungiert, zeigt hingegen bei  $T = 175$  K einen abrupten high-spin/high-spin  $\rightarrow$  high-spin/low-spin Übergang. Nur eines der beiden Eisen(II)-Ionen geht beim Abkühlen vom high-spin in den low-spin Zustand über. In der Kristallstruktur können bei tiefen Temperaturen die beiden unterschiedlichen Eisen(II)-Zentren genau lokalisiert werden. Ein solcher high-spin/high-spin  $\rightarrow$  high-spin/low-spin Übergang wird auch für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**11**) beobachtet. Die Übergangstemperatur beträgt hier  $T = 210$  K. Das high-spin und das low-spin Eisen(II)-Ion können in dieser Kristallstruktur bei tiefer Temperatur ebenfalls genau identifiziert werden. Die SQUID-Magnetometrie und die Mößbauer-Spektroskopie bestätigen jeweils die Befunde der Röntgenstrukturanalyse. Die Mößbauer-Spektren zeigen im Bereich der Übergangstemperatur zwei Dubletts, die vom high-spin bzw. vom low-spin Eisen(II)-Ion stammen. Im Gegensatz zum von *Brooker et al.* <sup>[81]</sup> beschriebenen zweikernigen Komplex  $[\text{Fe}_2(\text{pmat})_2](\text{BF}_4)_4 \cdot \text{DMF}$  ( $\text{pmat} = 4\text{-Amino-3,5-bis}\{[(2\text{-pyridylmethyl})\text{amino}]\text{methyl}\}4H\text{-}$

1,2,4-triazol), der ebenfalls einen high-spin/high-spin→high-spin/low-spin Übergang aufweist, unterscheiden sich die Signale der high-spin Eisen(II)-Ionen in der high-spin/high-spin Verbindung bzw. in der high-spin/low-spin Spezies nicht.

Ein Übergang zur low-spin/low-spin Spezies, der für zweikernige Komplexe mit einem verbrückenden Bipyrimidin-Liganden oft gefunden wird <sup>[73-75]</sup>, wird weder für Komplex **10** noch für Komplex **11** beobachtet. Eine mögliche Ursache stellt die Krümmung des Brückenliganden zum low-spin Eisen(II)-Ion in der high-spin/low-spin Spezies dar, die zu einer schlechteren Überlappung der Ligand- und Metallorbitale auf der Seite des high-spin Eisen(II)-Ions führt und dadurch den Übergang dieses zweiten Eisenions in den low-spin Zustand verhindert. Aufgrund des größeren, weniger gespannten heterozyklischen Sechsrings im Bipyrimidin-Liganden ist dieser Effekt nicht so gravierend, so dass ein Übergang zur low-spin/low-spin-Spezies möglich ist. In Abbildung 3.3 sind die SQUID-Messungen der zweikernigen Komplexe noch einmal wiedergegeben.

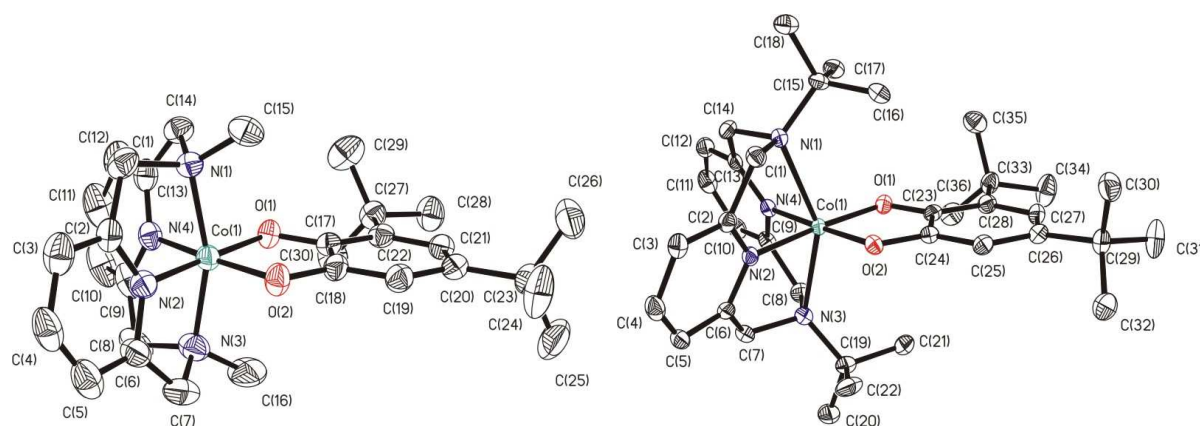
Aus den vorliegenden Ergebnissen ist ersichtlich, dass es sich bei dem Bibenzimidazolat- und dem Benzimidazol-2-carboxylat-Dianion um vielversprechende Brückenliganden handelt, die als Bausteine für mehrkernige Komplexe eingesetzt werden könnten. Ebenso bleibt zu prüfen, wie stark das Ligandenfeld in Kombination mit dem Liganden L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> ist. Zwar ist aufgrund der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylsubstituenten eine Verbrückung zweier [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>-Fragmente unwahrscheinlich, doch ist die Kombination mit anderen Komplex-Bausteinen (z.B. [Fe(BiBzIm)<sub>3</sub>]<sup>4+</sup>-Fragment) denkbar.



Abbildung 3.3: Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_{\text{HS}}$  für die zweikernigen Komplexe 10, 11 und 12

Die Untersuchungen zur Valenztautomerie wurden an Kobalt-Komplexen mit dem redoxaktiven Liganden 3,5-Di-*tert*-butylcatechol und den makrozyklischen Pyridinophanliganden L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub> und L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> durchgeführt. Die Röntgenstrukturanalyse weist Verbindung [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(dbc)](BPh<sub>4</sub>) (**13**) als diamagnetische low-spin Kobalt(III)-Catechol-Spezies aus. Die C-C-Bindungen und die C-O-Abstände belegen, dass der Dioxolenligand in der Catechol-Form vorliegt. Außerdem sind die Co-N- und die Co-O-Bindungslängen sehr kurz, was auf das low-spin Kobalt(III)-Ion zurückzuführen ist. Eine Valenztautomerie ist hier nicht zu beobachten.

Bei Komplex [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(dbsq)](B(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>4</sub>) (**14**) handelt es sich hingegen um eine paramagnetische Kobalt(II)-Semichinonat-Verbindung. In der Kristallstruktur ist im kompletten Temperaturbereich das typische Bindungsschema eines Semichinonatliganden zu erkennen. Dagegen unterscheiden sich die Co-N- und die Co-O-Abstände bei den verschiedenen Messtemperaturen deutlich voneinander. Während die kürzeren Bindungslängen bei T = 100 K eindeutig auf ein low-spin Kobalt(II)-Ion schließen lassen, legen die bei T = 400 K deutlich elongierten Bindungslängen einen beginnenden Spinübergang in den high-spin Zustand nahe. Dieser Befund wird durch die SQUID-Messung unterstützt, bei der im Temperaturintervall von 50 K bis 200 K konstante Werte für  $\chi_M T$  bzw. für  $\mu_{\text{eff}}$  gefunden werden, während die Werte für T > 200 K deutlich ansteigen und somit auf einen Spincrossover hinweisen. Eine Valenztautomerie, das heißt der Übergang zur diamagnetischen low-spin Kobalt(III)-Catechol-Spezies bei tiefen Temperaturen kann auch hier nicht beobachtet werden. Möglicherweise ist der Makrozyklus L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> nicht in der Lage, an das kleine low-spin Kobalt(III)-Ion zu koordinieren, so dass statt einer Valenztautomerie ein Spinübergang unter Erhalt des Kobalt(II)-Ions beobachtet wird. Generell werden Spinübergänge für Kobalt(II)-Komplexe eher selten beobachtet <sup>[12]</sup>. Verbindung **14** ist unseres Wissens das erste Beispiel eines Kobalt(II)-Semichinonat-Komplexes, der statt einer Valenztautomerie einen Spinübergang aufweist. Dieses unerwartete Ergebnis stellt einen neuen Aspekt in dieser Chemie dar und bedarf weiterer Untersuchungen. Perspektivische Ansichten der Komplexe von **13** und **14** sind in Abbildung 3.4 gezeigt.



**Abbildung 3.4:** Perspektivische Ansichten von **13** und von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{dbsq})]^+$  in **14**

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Kobalt-Komplexen, die den makrozyklischen Liganden  $\text{L-N}_4'\text{Bu}_2$  sowie verschiedene Catecholatligenanden beinhalten, stellt eine zukünftige Herausforderung dar. Durch den Einsatz verschiedener Coliganden mit unterschiedlicher Ligandenfeldstärke ist zu klären, ob weitere Beispiele für Kobalt(II)-Komplexe gefunden werden, die einen Spinübergang aufweisen. Die Variation der Ligandenfeldstärke durch unterschiedlich substituierte Dioxolenliganden sollte Aufschluss darüber geben, ob mit diesem Makrozyklus eine Valenztautomerie erreicht werden kann oder nicht. Außerdem ist die die Kopplung eines solchen potentiellen Valenztautomerie-Systems mit einer Spincrossover-Einheit denkbar. Der gegenseitige Einfluss der Untereinheiten aufeinander könnte interessante magnetische Eigenschaften bewirken.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Analysenmethoden und -geräte

Die CHN-Elementaranalysen wurden von der analytischen Abteilung der Fachrichtung Organische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern mit einem Elemental Analyzer EA 2400 CHN der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte im Wellenzahlenbereich von 400 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  an einem FT/IR-6100-Spektrometer der Firma Jasco. Die Substanzen wurden jeweils als KBr-Pressling vermessen. Nur die intensivsten Banden werden angegeben.

Die Kernresonanzspektren wurden an den Geräten Avance DPX 400 und Avance DPX 600 der Firma Bruker in dem jeweils angegebenen Lösungsmittel bei 298 K aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt nach der  $\delta$ -Skala in ppm. Als interner Standard wurden die Signale der Restprotonen in den deuterierten Lösungsmitteln verwendet.

Die Aufnahme der Elektronenanregungsspektren erfolgte mit einem Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR-Spektrophotometer im jeweils angegebenen Lösungsmittel.

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden in 0.2 molaren TBAP-Lösungen im jeweils angegebenen Lösungsmittel an einem Potentiostat/Galvanostat Modell 273 A der Firma Princeton Applied Research durchgeführt. Es wurde eine Dreielektrodenanordnung benutzt, wobei als Arbeits- und Gegenelektrode ein Platinblech bzw. -netz verwendet wurde. Als Referenz diente eine gesättigte Kalomelelektrode. Die Messungen erfolgten unter einer Stickstoffatmosphäre in einer Glove-Box. Das Stromstärkenverhältnis wurde nach der Nicholson-Methode bestimmt <sup>[90]</sup>.

Die Datensammlung für die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn *Dr. G. Wolmershäuser* sowie von Herrn *Dr. H. Kelm* von der Fachrichtung Anorganische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern an den Geräten Stoe IPDS und Oxford Diffraction Gemini S Ultra durchgeführt. Zur Lösung der Datensätze wurden die Programme SIR97 (*Giacovazzo et al.*, 1997) und SHELXS-97 (*Sheldrick*, 1990) verwendet. Strukturverfeinerungen erfolgten mit dem Programm SHELXL-97 (*Sheldrick*, 1997).

Die SQUID-Messungen wurden von der Arbeitsgruppe *Prof. Dr. F. Meyer* am Institut für Anorganische Chemie an der Universität Göttingen durchgeführt. Als Messgerät diente ein mit bis zu 5 Tesla variabler Feldstärke ausgestattetes Quantum-Design MPMS-5S SQUID-Magnetometer. Die Messungen erfolgten im jeweils angegebenen Temperaturbereich bei der angegebenen Feldstärke.

Die Mößbauer-Spektren wurden von Herrn *Dr. H. Kelm* von der Fachrichtung Anorganische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern mit einem Mößbauer-Gerät der Firma Wissel GmbH aufgenommen. Die Messtemperatur wurde dabei mit einem Closed-Cycle-Kryostat ARS-4HW der Firma Advanced Research Systems eingestellt. Zur Auswertung diente das Programm WinNormus-for-Igor Version 2.0 von *R. A. Brand*.

## 4.2 Ausgangsverbindungen

Die in den nachfolgenden Versuchsbeschreibungen eingesetzten Chemikalien wurden entweder käuflich erworben oder waren bereits im Labor vorrätig und bedürfen daher keiner näheren Herstellerangabe.

Zu den käuflich erworbenen Chemikalien zählen:

### Acros Organics:

2-Chlorpyrimidin; 3,5-Di-*tert*-butylcatechol; Ethylendiamintetraessigsäure, Dinatriumsalz Dihydrat; Glykolsäure; Natriumcarbonat; Natriumhydroxid; Oxamid; 1,10-Phenanthrolin Monohydrat; 2,5-Pyrazindicarbonsäure Dihydrat; Triethylamin; Tetraethylammoniumhydroxid (25% in Methanol)

### Fisher Scientific:

Aceton p.a.; Acetonitril; Chloroform; Dimethylformamid; Methanol

### Fluka Chemika:

*o*-Phenylendiamin; Propionitril

### VWR-Merck:

Aktivkohle; 2,2'-Bipyridin; Celite 545; Ethylenglykol; Kaliumpermanganat; Kaliumthiocyanat; Kobalt(II)-perchlorat Hexahydrat; Natriumtetraphenylborat; Natriumthiocyanat; Nickel(II)-chlorid Hexahydrat

### Sigma-Aldrich:

Eisen(II)-perchlorat; Kaliumtetrakis(4-chlorphenyl)borat

Im Labor vorrätig ohne nähere Herstellerangabe waren:

Aceton; Ammoniak; Diethylether; Eisen(II)-sulfat Heptahydrat; Essigsäure; Ethanol (techn.); Ferroceniumtetrafluoroborat; Kaliumcyanid; Kobalt(II)-chlorid Hexahydrat; Natriumbromid; Natriumsulfat; Salpetersäure; Salzsäure; Schwefelsäure (konzentriert), Triphenylphosphin; Zink (Pulver)

Daneben wurden folgende Ausgangsverbindungen nach den angegebenen Literaturvorschriften dargestellt:

Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppz): [91, 92, 65]

2,2'-Bipyrimidin (bpym): [93]

Bibenzimidazol (BiBzImH<sub>2</sub>): [94]

Benzimidazol-2-carbonsäure (BzImHCOOH): [95, 96]

2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophan (L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>): [40]

N,N'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>): [38]

N,N'-Di-*tert*-butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>): [38]

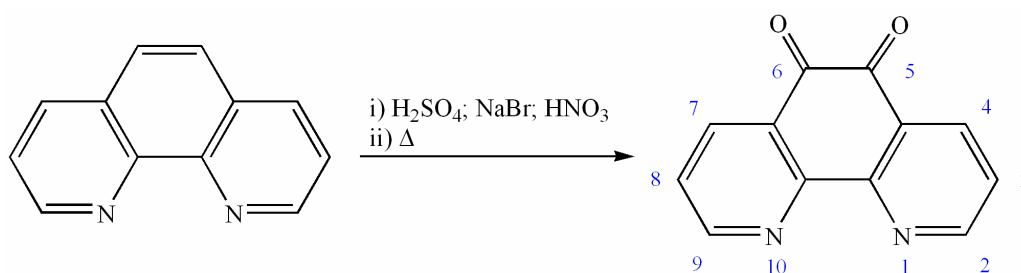
2,11-Dithia[3.3](2,6)pyridinophan (L-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>): [97, 98]

[Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]: [40]

### 4.3 Versuchsbeschreibungen

Alle Reaktionen, bei denen der Ausschluss von Luftsauerstoff erforderlich war, wurden mit Hilfe der Septen- und Kanülentechnik unter einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff 5.0) in mehrfach evakuierten und mit Stickstoff gespülten Reaktionsgefäßen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch durch abwechselndes Evakuieren und Belüften mit Stickstoff von gelöstem Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Absolute Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach Standardmethoden getrocknet<sup>[99]</sup>.

Alle Komplexsynthesen erfolgten wegen der Empfindlichkeit der Eisen(II)-Ionen bzw. des 3,5-Di-*tert*-butylcatechol-Dianions gegenüber Sauerstoff unter einer Stickstoffatmosphäre.

4.3.1 Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion<sup>[91]</sup>

1,10-Phenanthrolin Monohydrat (5.5 g, 27.75 mmol) wurden portionsweise unter Rühren in konzentrierter Schwefelsäure (30 ml) gelöst. Anschließend wurden nacheinander NaBr (2.5 g, 24.3 mmol) und 70 % Salpetersäure (15 ml) zugegeben. Die Mischung wurde zum Sieden erhitzt und 40 Minuten unter Rückfluss gekocht. Die erkaltete Reaktionsmischung wurde auf Eis (400 g) gegossen, mit 10 M NaOH-Lösung auf pH = 7 gebracht und 30 Minuten stehen gelassen. Danach wurde die erhaltene trübe Lösung filtriert und der Filterkuchen mit kochendem Wasser (100 ml) extrahiert. Der aus dem kalten Extrakt ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und die vereinigten wässrigen Phasen fünfmal mit Dichlormethan (je 100 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser (50 ml) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das feste Rohprodukt wurde aus Toluol (300 ml) umkristallisiert, wodurch 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion als gelbes Pulver erhalten wurde.

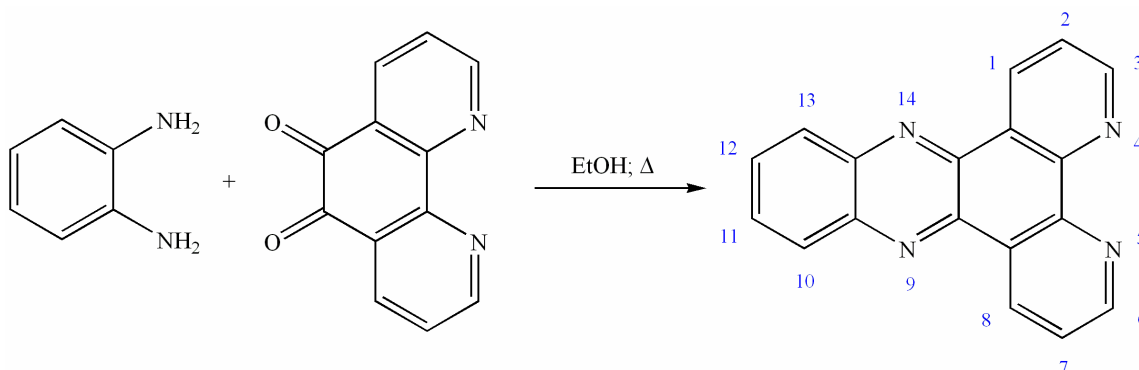
Ausbeute: 2.27 g (10.8 mmol, 38.9 % bezogen auf 1,10-Phenanthrolin Monohydrat)

(Literatur: 45 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400 MHz):  $\delta = 9.12$  ppm (dd, 2 H,  $\text{H}^4/\text{H}^7$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz)  
 $\delta = 8.51$  ppm (dd, 2 H,  $\text{H}^2/\text{H}^9$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz)  
 $\delta = 7.60$  ppm (dd, 2 H,  $\text{H}^3/\text{H}^8$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz)

## 4.3.2 Synthese von Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppz) [65, 92]



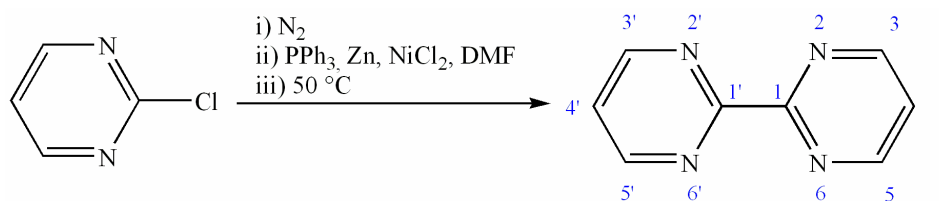
Eine Lösung von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (2.3 g, 10.9 mmol) in heißem Ethanol (125 ml) wurde mit einer Lösung von *o*-Phenylendiamin (2.4 g, 22.0 mmol) in heißem Ethanol (70 ml) versetzt. Die resultierende braune Lösung wurde fünf Minuten refluxiert. Aus der erkalteten Lösung kristallisierten braune Nadeln, die aus Methanol (120 ml) umkristallisiert wurden. Auf diese Weise wurde Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppz) als cremefarbene Nadelkristalle erhalten.

Ausbeute: 1.90 g (6.7 mmol, 61.7 % bezogen auf 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion)  
(Literatur: 80 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400 MHz):  $\delta = 9.66$  ppm (dd, 2 H,  $\text{H}^1/\text{H}^8$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz)  
 $\delta = 9.29$  ppm (dd, 2 H,  $\text{H}^3/\text{H}^6$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz)  
 $\delta = 8.37$  ppm (dd, 2 H,  $\text{H}^{11}/\text{H}^{12}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz)  
 $\delta = 7.95$  ppm (dd, 2 H,  $\text{H}^{10}/\text{H}^{13}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 3.4$  Hz)  
 $\delta = 7.82$  ppm (dd, 2 H,  $\text{H}^2/\text{H}^7$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 4.4$  Hz)



4.3.3 Synthese von 2,2'-Bipyrimidin (bpym) <sup>[93]</sup>

Triphenylphosphin (45.9 g, 175 mmol), NiCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O (10.5 g, 44 mmol) und Zinkpulver (5.7 g, 87.5 mmol) wurden für 20 Minuten dem Ölpumpenvakuum ausgesetzt und anschließend zu entgastem Dimethylformamid (800 ml) gegeben. Die Lösung wurde unter Inertgasatmosphäre eine Stunde bei Raumtemperatur kräftig gerührt, wobei ein Farbwechsel von grün über rot nach rotbraun erfolgte. Nach Zugabe von 2-Chlorpyrimidin (20.0 g, 175 mmol) wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur und danach 50 Stunden bei 50 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert, das Filtrat mit Chloroform (70 ml) gewaschen und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der so erhaltene Rückstand wurde in einer Lösung von EDTA (75 g, 200 mmol; Ethylendiamin-tetraessigsäure, Dinatriumsalz Dihydrat) in 7 % Ammoniak (200 ml) suspendiert. Die grüne Suspension wurde filtriert und das Filtrat zuerst dreimal mit Diethylether (je 100 ml) und dann achtmal mit Chloroform (je 75 ml) extrahiert. Die Chloroform-Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Durch Umkristallisation des braungelben Rohprodukts aus Ethanol wurde 2,2'-Bipyrimidin als gelbes Pulver erhalten.

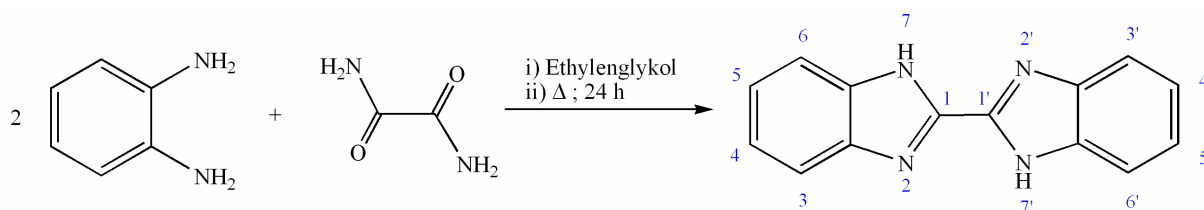
Ausbeute: 6.38 g (40.3 mmol, 46.1 % bezogen auf 2-Chlorpyrimidin)

(Literatur: 82 %)

Charakterisierung:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 400 MHz): δ = 9.02 ppm (d, 4 H, H<sup>3</sup>/H<sup>3'</sup>/H<sup>5</sup>/H<sup>5'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.8 Hz)

δ = 7.44 ppm (t, 2 H, H<sup>4</sup>/H<sup>4'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.8 Hz)

4.3.4 Synthese von 2,2'-Bibenzimidazol (BiBzImH<sub>2</sub>)<sup>[94]</sup>

Unter einer Inertgasatmosphäre wurden Oxamid (17.6 g, 200 mmol) und *o*-Phenylendiamin (43.3 g, 400 mmol) in Ethylenglykol (40 ml) gemischt und 24 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionsmischung wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur in 800 ml kochendes Wasser gegeben. Die Mischung wurde heiß filtriert und der gelbe, wasserunlösliche Feststoff über Nacht im Trockenschrank bei 80-90 °C getrocknet. Das so gewonnene Rohprodukt wurde unter Zusatz von Aktivkohle aus Ethylenglykol (85 ml/ 1g Rohprodukt) umkristallisiert, wodurch 2,2'-Bibenzimidazol (BiBzImH<sub>2</sub>) als ockergelber, mikrokristalliner Feststoff isoliert werden konnte.

Ausbeute: 13.8 g (58.8 mmol, 29.4 % bezogen auf Oxamid)

(Literatur: 53 %)

Charakterisierung:

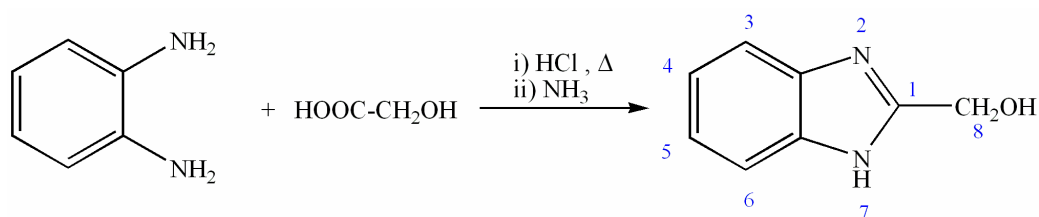
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>; 400 MHz): δ = 13.53 ppm (s, 2 H, NH)

δ = 7.75 ppm (s, 2 H, H<sup>3</sup>/H<sup>3'</sup> bzw. H<sup>6</sup>/H<sup>6'</sup>)

δ = 7.56 ppm (s, 2 H, H<sup>3</sup>/H<sup>3'</sup> bzw. H<sup>6</sup>/H<sup>6'</sup>)

δ = 7.29 ppm (s, 4 H, H<sup>4</sup>/H<sup>4'</sup>/H<sup>5</sup>/H<sup>5'</sup>)

Die Signale sind bei Raumtemperatur nicht aufgespalten.

4.3.5 Synthese von 2-Hydroxymethylbenzimidazol (*BzImHCH<sub>2</sub>OH*) <sup>[95]</sup>

Eine Mischung aus *o*-Phenylendiamin (6.5 g, 60 mmol), Glykolsäure (6.8 g, 90 mmol) und 4 N Salzsäure (60 ml) wurde zum Sieden erhitzt und 40 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch filtriert und mit wässriger Ammoniak-Lösung neutralisiert. 2-Hydroxymethylbenzimidazol bildete sich als brauner, mikrokristalliner Niederschlag, der abfiltriert und an Luft getrocknet wurde.

Ausbeute: 5.9 g (39.7 mmol, 66.1 % bezogen auf *o*-Phenylendiamin)

(Literatur: 65 %)

Charakterisierung:

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD; 400 MHz): δ = 7.55 ppm (dd, 2 H, H<sup>4</sup>/H<sup>5</sup> bzw. H<sup>3</sup>/H<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz,

<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.2 Hz)

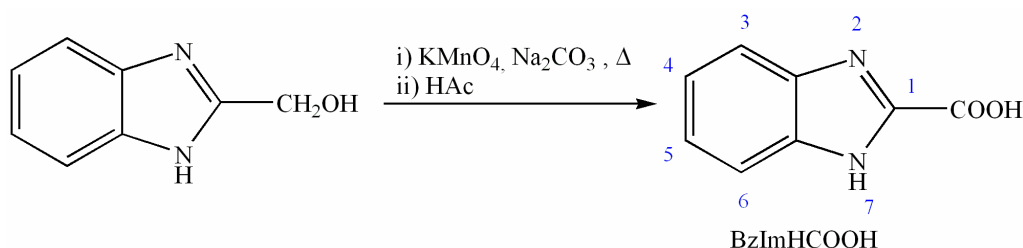
δ = 7.22 ppm (dd, 2 H, H<sup>4</sup>/H<sup>5</sup> bzw. H<sup>3</sup>/H<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz,

<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.2 Hz)

δ = 4.85 ppm (s, 2 H, CH<sub>2</sub>)

Die Protonen der Amin- und Hydroxy-Funktion können nicht detektiert werden.

IR (KBr-Pressling): ν = 3257, 1620, 1589, 1488, 1457, 1440, 1398, 1345, 1313, 1272, 1232, 1211, 1115, 1059, 1039, 1011, 995, 968, 901, 877, 831, 769, 742, 683, 642, 481, 448, 432 cm<sup>-1</sup>

4.3.6 Synthese von Benzimidazol-2-carbonsäure (BzImHCOOH) <sup>[96]</sup>

2-Hydroxymethylbenzimidazol (4.5 g, 30 mmol) wurde in heißem Wasser (100 ml) gelöst, mit einer gesättigten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (10 ml) versetzt und zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung wurde portionsweise eine Lösung von  $\text{KMnO}_4$  (7.1 g, 45 mmol) in Wasser (700 ml) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten refluxiert, heiß filtriert mit Essigsäure schwach angesäuert. Nach einiger Zeit fiel Benzimidazol-2-carbonsäure in Form crème-farbener, feiner Nadeln aus.

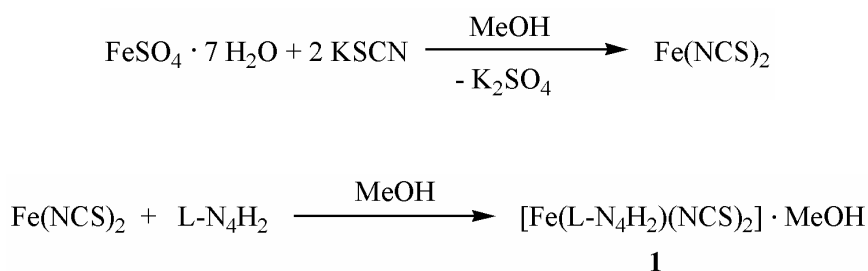
Ausbeute: 3.3 g (20.0 mmol, 67.8 % bezogen auf 2-Hydroxymethylbenzimidazol)

(Literatur: 71 %)

Charakterisierung:

Die Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums war aufgrund der Schwerlöslichkeit der Substanz nicht möglich.

IR (KBr-Pressling):  $\nu = 3538, 2967, 1647, 1618, 1517, 1480, 1428, 1389, 1370, 1342, 1325, 1295, 1266, 1230, 1149, 1117, 1014, 994, 896, 841, 773, 760, 737, 621, 567, 435 \text{ cm}^{-1}$

4.3.7 Synthese von  $[Fe(L-N_4H_2)(NCS)_2] \cdot MeOH$  (**1**)

Zu einer methanolischen Lösung (15 ml) von  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$  (139 mg, 0.5 mmol) wurde eine Lösung von KSCN (97 mg, 1.0 mmol) in Methanol (10 ml) gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde über Celite abfiltriert und die klare Lösung portionsweise mit einer Lösung von  $L-N_4H_2$  (120 mg, 0.5 mmol) in Methanol (30 ml) versetzt. Aus der so erhaltenen bernsteinfarbenen Reaktionslösung schied sich in der Kälte (5 °C) nach etwa 24 Stunden der Komplex  $[Fe(L-N_4H_2)(NCS)_2] \cdot MeOH$  (**1**) als gelbbraune Nadelkristalle ab. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, die Kristalle mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Dadurch wurde der lösungsmittelfreie Komplex  $[Fe(L-N_4H_2)(NCS)_2]$  als ockergelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 92.5 mg (0.22 mmol, 44.9 %; lösungsmittelfreier Komplex)

MW ( $C_{16}H_{16}FeN_6S_2$ ) = 412.31 g·mol<sup>-1</sup> (lösungsmittelfreier Komplex)

MW ( $C_{17}H_{20}FeN_6OS_2$ ) = 444.35 g·mol<sup>-1</sup> ( $[Fe(L-N_4H_2)(NCS)_2] \cdot MeOH$  (**1**))

Charakterisierung: (Angaben jeweils für den lösungsmittelfreien Komplex)

Elementaranalyse: Berechnet: C = 46.61 %    H = 3.91 %    N = 20.38 %

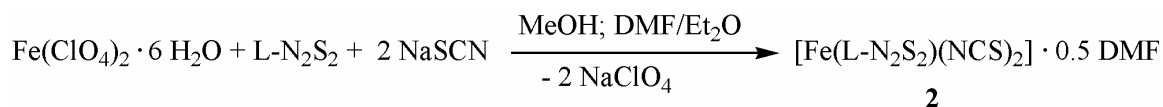
Gefunden: C = 46.47 %    H = 3.99 %    N = 20.13 %

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD; 400 MHz): δ = 99.58, 38.60, 32.89, 18.06, 14.20, 7.10, 4.64, 2.32, 1.39, 0.15 ppm

IR (KBr-Pressling): ν = 2908, 2083, 2065, 1599, 1579, 1468, 1435, 1379, 1316, 1254, 1208, 1158, 1091, 1070, 1021, 945, 899, 791, 750, 628 cm<sup>-1</sup>

UV-Vis-Spektroskopie (Dimethylformamid):

λ (ε/l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) = 305 (sh; 6580), 418 (3890), 613 (sh; 73.2), 1106 (6.42) nm

4.3.8 Synthese von  $[Fe(L-N_2S_2)(NCS)_2] \cdot 0,5 DMF$  (**2**)

Eine Mischung von  $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  (90 mg, 0.25 mmol) und  $L-N_2S_2$  (69 mg, 0.25 mmol) wurde in Methanol (30 ml) gelöst und kurz zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung wurde NaSCN (40 mg, 0.5 mmol) in Methanol (15 ml) gegeben. Es trat ein Farbwechsel von gelb nach violett auf und ein ockerfarbener Feststoff fiel aus. Der Feststoff wurde abgetrennt, im Ölpumpenvakuum getrocknet und in DMF (25 ml) aufgenommen. Durch eine Etherdiffusion wurde der Komplex  $[Fe(L-N_2S_2)(NCS)_2] \cdot 0,5 DMF$  (**2**) als braune analysenreine Stäbchenkristalle erhalten.

Ausbeute: 92.8 mg (0.19 mmol, 76.9 %)

MW ( $C_{17.5}H_{17.5}FeN_{4.5}O_{0.5}S_4$ ) =  $482.95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Charakterisierung:

Elementaranalyse:	Berechnet:	C = 43.52 %	H = 3.65 %	N = 13.05 %
	Gefunden:	C = 43.64 %	H = 3.88 %	N = 13.08 %

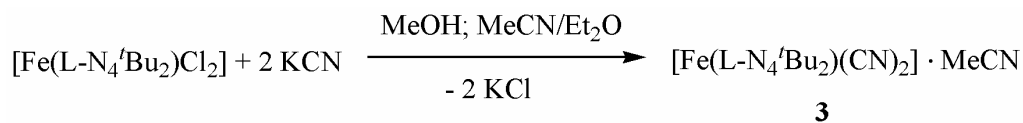
$^1H$ -NMR (d7-DMF; 400 MHz):  $\delta$  = 87.70, 57.46, 7.33, 6.97, 3.96, -4.05 ppm

Dimethylformamid:  $\delta$  = 2.93, 2.75 ppm

IR (KBr-Pressling):  $\nu$  = 2883, 2108, 2074, 1661, 1593, 1573, 1455, 1430, 1398, 1214, 1163, 1095, 1009, 915, 853, 795, 777, 675  $\text{cm}^{-1}$

UV-Vis-Spektroskopie (Dimethylformamid):

$\lambda$  ( $\epsilon/\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 299 (2300), 411 (231), 796 (12.3), 1158 (6.56) nm

4.3.9 Synthese von  $[Fe(L-N_4^tBu_2)(CN)_2] \cdot MeCN$  (**3**)

Zu einer Lösung von  $[Fe(L-N_4^tBu_2)Cl_2]$  (240 mg, 0.5 mmol) in Methanol (20 ml) wurde eine Lösung von KCN (65 mg, 1.0 mmol) in Methanol (20 ml) gegeben, wobei ein Farbwechsel von gelb nach braun zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der so erhaltene braune Rückstand in Acetonitril (35 ml) aufgenommen. Nach Abfiltrieren wurde in die rote Lösung langsam Diethylether eindiffundiert, wodurch der Komplex  $[Fe(L-N_4^tBu_2)(CN)_2] \cdot MeCN$  (**3**) als braune Nadeln kristallisierte.

Ausbeute: 147 mg (0.29 mmol, 58.7 %)

MW ( $C_{26}H_{35}FeN_7$ ) =  $501.46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Charakterisierung:

Elementaranalyse: Berechnet: C = 62.28 %    H = 7.04 %    N = 19.55 %

Gefunden: C = 60.64 %    H = 7.12 %    N = 17.93 %

Die schlechten Analysenwerte bezüglich Kohlenstoff und Stickstoff sind möglicherweise darauf zurückzuführen, dass beim Erhitzen der Probensubstanz Dicyan ( $C_2N_2$ ) entweicht.

$^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ; 400 MHz):  $\delta$  = 7.83 ppm (t, 2 H, 4-PyH;  $^3J_{HH}$  = 7.8 Hz)

$\delta$  = 7.30 ppm (d, 4 H, 3,5-PyH<sub>2</sub>;  $^3J_{HH}$  = 7.8 Hz)

$\delta$  = 3.77 ppm (d, 4 H, CH<sub>2</sub>;  $^2J_{HH}$  = 16.3 Hz)

$\delta$  = 3.27 ppm (d, 4 H, CH<sub>2</sub>;  $^2J_{HH}$  = 16.3 Hz)

$\delta$  = 1.07 ppm (s, 12 H, CH<sub>3</sub>)

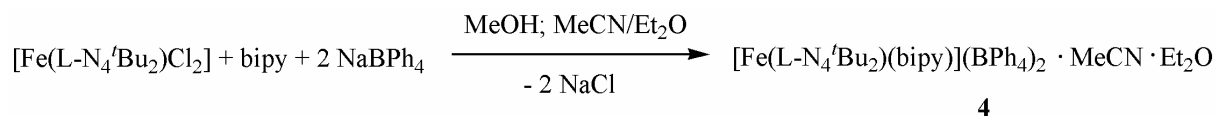
$\delta$  = 0.77 ppm (s, 6 H, CH<sub>3</sub>)

MeCN:  $\delta$  = 1.99 ppm (s)

IR (KBr-Pressling):  $\nu$  = 3078, 2970, 2063, 1660, 1603, 1577, 1470, 1438, 1402, 1374, 1261, 1249, 1187, 1156, 848, 794,  $715 \text{ cm}^{-1}$

UV-Vis-Spektroskopie (Acetonitril):

$\lambda$  ( $\epsilon/l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 246 (9320), 376 (sh; 3010), 414 (4850), 501 (4950), 672 (62.9), 950 (7.56) nm

4.3.10 Synthese von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**4**)

Eine Lösung von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$  (240 mg, 0.5 mmol) in Methanol (20 ml) wurde mit einer Lösung von 2,2'-Bipyridin (78.1 mg, 0.5 mmol) in Methanol (20 ml) versetzt. Dabei konnte ein Farbumschlag von gelb nach tiefrot beobachtet werden. Nach Zugabe einer Lösung von  $\text{NaBPh}_4$  (342 mg, 1.0 mmol) in Methanol (10 ml) bildete sich ein roter, feinpulvriger Niederschlag. Dieser wurde abgetrennt, in Acetonitril (50 ml) aufgenommen und die erhaltene Lösung filtriert. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in diese Lösung konnte der Komplex  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**4**) in Form roter Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 440 mg (0.34 mmol, 67.6 %)

MW ( $\text{C}_{86}\text{H}_{93}\text{B}_2\text{FeN}_7\text{O}$ ) =  $1318.14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Charakterisierung:

Elementaranalyse: Berechnet: C = 78.36 %    H = 7.11 %    N = 7.44 %  
 Gefunden: C = 78.53 %    H = 7.03 %    N = 7.79 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 400 MHz):  $\delta$  = 82.06, 73.70, 58.65, 34.34, 15.82, 1.57, -0.52, -8.49 ppm;

$\text{BPh}_4^-$ :  $\delta$  = 7.30 (br, 16 H), 7.00 (t, 16 H), 6.85 (t, 8 H) ppm;

Diethylether:  $\delta$  = 3.45 (q, 2 H), 1.15 (t, 3 H) ppm;

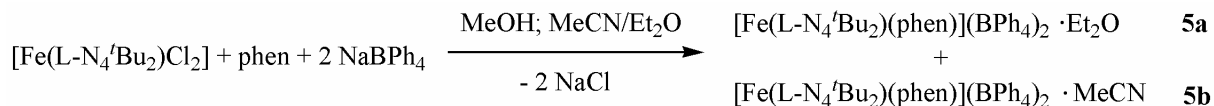
MeCN:  $\delta$  = 1.99 (s, H) ppm

IR (KBr-Pressling):  $\nu$  = 3054, 2981, 1603, 1578, 1473, 1440, 1426, 1403, 1378, 1263, 1178, 1163, 1031, 844, 768, 734, 706,  $612 \text{ cm}^{-1}$

UV-Vis-Spektroskopie (Acetonitril):

$\lambda$  ( $\epsilon/\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 294 (12900), 303 (13000), 380 (1550), 489 (1050), 550 (685), 690 (sh; 33.7), 1304 (5.26) nm



4.3.11 Synthese von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**)und  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**)

$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$  (240 mg, 0.5 mmol) wurde in Methanol (20 ml) gelöst und mit einer Lösung von 1,10-Phenanthrolin (100 mg, 0.5 mmol) versetzt, wobei sich die zuvor gelbe Lösung rot färbte. Anschließend wurde  $\text{NaBPh}_4$  (342 mg, 1.0 mmol) in Methanol (10 ml) zugegeben, wodurch ein orangerotes Pulver ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, das Pulver im Ölpumpenvakuum getrocknet und in Acetonitril (35 ml) gelöst. Das verbleibende  $\text{NaCl}$  wurde abfiltriert. Eine Etherdiffusion lieferte neben roten Prismenkristallen der Zusammensetzung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (**5a**) auch schwarze Nadelkristalle der Zusammensetzung  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**) in jeweils unterschiedlichen Ausbeuten. Eine Trennung der beiden Komplexe war nur durch Aussortieren möglich.

Ausbeute: 110-366 mg (0.09-0.28 mmol, 16.9-56.3 %) (**5a**)145-306 mg (0.11-0.24 mmol, 22.8-48.3 %) (**5b**)MW ( $\text{C}_{86}\text{H}_{90}\text{B}_2\text{FeN}_6\text{O}$ ) =  $1301.11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ MW ( $\text{C}_{84}\text{H}_{80}\text{B}_2\text{FeN}_7$ ) =  $1268.10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ Charakterisierung:Elementaranalyse: Berechnet: C = 79.39 %    H = 6.97 %    N = 6.46 %    (**5a**)

Gefunden: C = 79.34 %    H = 7.09 %    N = 6.47 %

Berechnet: C = 79.56 %    H = 6.60 %    N = 7.73 %    (**5b**)

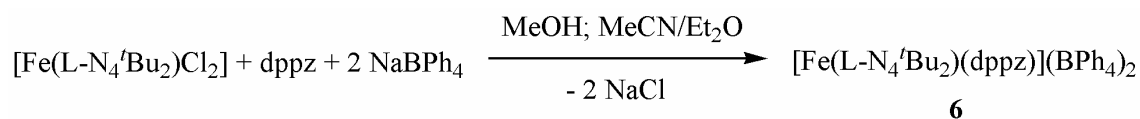
Gefunden: C = 79.20 %    H = 6.57 %    N = 7.63 %

 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 400 MHz):  $\delta$  = 67.17, 55.61, 34.97, 30.03, 29.24, 4.23, -9.19 ppm; $\text{BPh}_4^-$ :  $\delta$  = 7.27 (br, 16 H), 6.99 (t 16 H), 6.86 (t, 8 H) ppm;Diethylether:  $\delta$  = 3.45 (q, 4 H), 1.15 (t, 6 H) ppm (**5a**)MeCN:  $\delta$  = 1.99 (s) ppm (**5b**)

IR (KBr-Pressling):  $\nu = 3053, 2981, 1604, 1578, 1519, 1477, 1452, 1425, 1405, 1379, 1264,$   
 $1182, 1165, 1031, 848, 734, 706, 612 \text{ cm}^{-1}$  (**5a**)  
 $\nu = 3054, 2982, 1602, 1578, 1519, 1477, 1425, 1404, 1378, 1262, 1176,$   
 $1166, 1032, 844, 734, 706, 612 \text{ cm}^{-1}$  (**5b**)

UV-Vis-Spektroskopie (Acetonitril):

$\lambda (\epsilon/\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) = 266 (41100), 344 (1520), 366 (1400), 429 (\text{sh}; 1630) 484 (2010),$   
 $544 (1110), 686 (\text{sh}; 40.5), 1296 (5.62) \text{ nm}$

4.3.12 Synthese von  $[Fe(L-N_4^tBu_2)(dppz)](BPh_4)_2$  (**6**)

Zu einer Lösung von  $[Fe(L-N_4^tBu_2)Cl_2]$  (240 mg, 0.5 mmol) in Methanol (20 ml) wurde eine Lösung von Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (141 mg, 0.5 mmol) in heißem Methanol (25 ml) gegeben. Dabei trat eine Farbänderung von gelb nach rot ein. Nachdem eine Lösung von  $NaBPh_4$  (342 mg, 1.0 mmol) in Methanol (10 ml) zugesetzt wurde, bildete sich ein roter voluminöser Niederschlag. Dieser wurde abgetrennt, in Acetonitril (35 ml) aufgenommen und die so erhaltene rote Lösung filtriert. Langsames Eindiffundieren von Diethylether ergab den Komplex  $[Fe(L-N_4^tBu_2)(dppz)](BPh_4)_2$  (**6**) in Form rotschwarzer Kristalle.

Ausbeute: 346 mg (0.26 mmol, 52.0 %)

MW ( $C_{88}H_{82}B_2FeN_8$ ) =  $1329.15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Charakterisierung:

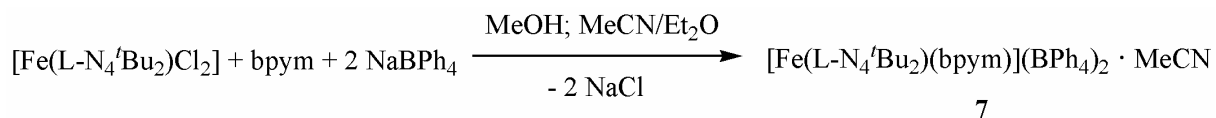
Elementaranalyse: Berechnet: C = 79.52 %    H = 6.22 %    N = 8.43 %  
 Gefunden: C = 79.65 %    H = 6.00 %    N = 8.43 %

$^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ; 400 MHz):  $\delta$  = 66.88, 53.54, 34.18, 25.39, 11.21, 10.07, 0.32, -8.46 ppm;  
 $BPh_4^-$ :  $\delta$  = 7.18 (br, 16 H), 6.91 (t, 16 H), 6.77 (t, 8 H) ppm

IR (KBr-Pressling):  $\nu$  = 3054, 2981, 1601, 1578, 1494, 1477, 1425, 1403, 1377, 1262, 1183,  
 1163, 1031, 845, 733, 705,  $612 \text{ cm}^{-1}$

UV-Vis-Spektroskopie (Acetonitril):

$\lambda$  ( $\epsilon/l\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) = 267 (74100), 291 (sh; 21900), 359 (14100), 376 (13600), 481 (1930),  
 561 (1360), 690 (62.7), 1287 (6.78) nm

4.3.13 Synthese von  $[Fe(L-N_4^tBu_2)(bpym)](BPh_4)_2 \cdot MeCN$  (7)

$[Fe(L-N_4^tBu_2)Cl_2]$  (240 mg, 0.5 mmol) in Methanol (20ml) wurde mit einer Lösung von 2,2'-Bipyrimidin (79.1 mg, 0.5 mmol) in Methanol (10 ml) umgesetzt, wobei sich die anfangs gelbe Lösung orangerot färbte. Durch Zugabe von  $NaBPh_4$  (342 mg, 1.0 mmol) in Methanol (10 ml) bildete sich ein dunkelroter, mikrokristalliner Niederschlag. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet und in Acetonitril aufgenommen. Die dichroitische grün-rote Lösung wurde filtriert, um unlösliches  $NaCl$  zu entfernen. Der Komplex  $[Fe(L-N_4^tBu_2)(bpym)](BPh_4)_2 \cdot MeCN$  (7) konnte durch eine anschließende Etherdiffusion als dunkelrote Kristalle isoliert werden.

Ausbeute: 341 mg (0.27 mmol, 54.8 %)

MW ( $C_{80}H_{81}B_2FeN_9$ ) =  $1246.05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Charakterisierung:

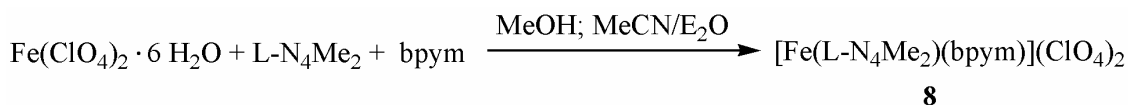
Elementaranalyse: Berechnet: C = 77.11 %    H = 6.55 %    N = 10.12 %  
 Gefunden: C = 77.05 %    H = 6.53 %    N = 10.00 %

$^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ; 400 MHz):  $\delta$  = 40.74, 35.15, 20.08, 12.66, 8.95, 8.24, 7.50, -2.55 ppm;  
 $BPh_4^-$ :  $\delta$  = 7.24 (br, 16 H), 6.96 (t, 16 H), 6.82 (t, 8 H) ppm;  
 MeCN:  $\delta$  = 1.99 (s) ppm

IR (KBr-Pressling):  $\nu$  = 3054, 2982, 1602, 1577, 1546, 1476, 1427, 1402, 1382, 1261, 1176, 1163, 1032, 842, 790, 735, 708,  $612 \text{ cm}^{-1}$

UV-Vis-Spektroskopie (Acetonitril):

$\lambda$  ( $\epsilon/l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 228 (64600), 357 (1980), 399 (2760), 590 (503), 1268 (4.12) nm

4.3.14 Synthese von  $[Fe(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$  (**8**)

Zu einer Lösung von  $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  (181 mg, 0.5 mmol) und  $L-N_4Me_2$  (134 mg, 0.5 mmol) in Methanol (20 ml) wurde in Methanol (20 ml) gelöstes 2,2'-Bipyrimidin (79 mg, 0.5 mmol) gegeben. Es bildete sich ein braungrüner Niederschlag, der abgetrennt und in Acetonitril (50 ml) gelöst wurde. Langsames Eindiffundieren von Diethylether in diese dichroitische grünrote Lösung ergab den Komplex  $[Fe(L-N_4Me_2)(bpym)](ClO_4)_2$  (**8**) in Form schwarzgrüner Kristalle.

Ausbeute: 209 mg (0.31 mmol, 61.4 %)

MW ( $C_{24}H_{26}Cl_2FeN_8O_8$ ) =  $681.27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Charakterisierung:

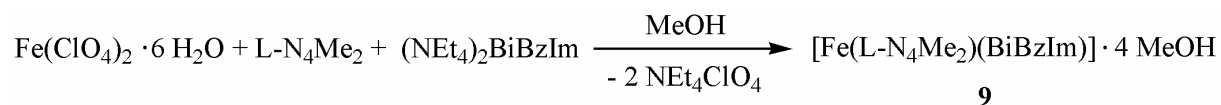
Elementaranalyse:	Berechnet:	C = 42.31 %	H = 3.85 %	N = 16.45 %
	Gefunden:	C = 42.27 %	H = 3.87 %	N = 16.40 %

$^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ; 400 MHz):  $\delta$  = 9.34 ppm (dd, 2 H, 3-PymH;  $^3J_{HH}$  = 4.7 Hz,  $^4J_{HH}$  = 2.0 Hz)  
 $\delta$  = 8.65 ppm (dd, 2 H, 5-PymH;  $^3J_{HH}$  = 5.7 Hz,  $^4J_{HH}$  = 2.0 Hz)  
 $\delta$  = 7.91 ppm (t, 2 H, 4-PyH;  $^3J_{HH}$  = 7.8 Hz)  
 $\delta$  = 7.76 ppm (dd, 2 H, 4-PymH;  $^3J_{HH}$  = 4.7 Hz,  $^3J_{HH}$  = 5.7 Hz)  
 $\delta$  = 7.43 ppm (d, 4 H, 3,5-PyH<sub>2</sub>;  $^3J_{HH}$  = 7.8 Hz)  
 $\delta$  = 4.02 ppm (d, 4 H, CH<sub>2</sub>;  $^2J_{HH}$  = 16.8 Hz)  
 $\delta$  = 3.76 ppm (d, 4 H, CH<sub>2</sub>;  $^2J_{HH}$  = 16.8 Hz)  
 $\delta$  = 1.22 ppm (s, 6 H, CH<sub>3</sub>)

IR (KBr-Pressling):  $\nu$  = 2968, 2909, 1632, 1611, 1574, 1547, 1481, 1458, 1400, 1380, 1143, 1088, 1018, 988, 873, 811, 792, 753, 625  $\text{cm}^{-1}$

UV-Vis-Spektroskopie (Acetonitril):

$\lambda$  ( $\epsilon/\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 247 (24600), 362 (sh; 4940), 393 (sh; 6360), 424 (9520), 555 (sh; 3310), 585 (3420), 944 (4.64) nm

4.3.15 Synthese von  $[Fe(L-N_4Me_2)(BiBzIm)] \cdot 4 MeOH$  (**9**)

Eine Mischung von  $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  (181 mg, 0.5 mmol) und  $L-N_4Me_2$  (134 mg, 0.5 mmol) in Methanol (20 ml) wurde mit einer Lösung von 2,2'-Bibenzimidazol (117 mg, 0.5 mmol) in Methanol (70 ml), die zuvor mit  $NEt_4OH$  (0.7 ml 25 % Lösung in Methanol) versetzt worden war, zur Reaktion gebracht. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich tiefrot und wurde filtriert. Durch eine Etherdiffusion kristallisierte der Komplex  $[Fe(L-N_4Me_2)(BiBzIm)] \cdot 4 MeOH$  (**9**) als rotschwarze Stäbchen aus.

Ausbeute: 149 mg (0.22 mmol, 43.5 %)

MW ( $C_{34}H_{44}FeN_8O_4$ ) =  $684.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Charakterisierung:

Elementaranalyse: Berechnet: C = 59.65 %    H = 6.48 %    N = 16.37 %

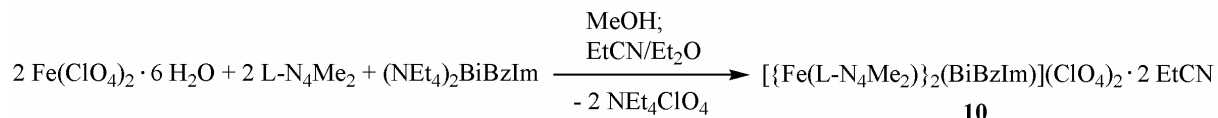
Gefunden: C = 59.95 %    H = 6.22 %    N = 16.82 %

$^1H$ -NMR ( $CD_3OD$ ; 400 MHz): Signale im diamagnetischen Bereich; Spektrum aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindung nicht detailliert interpretierbar

IR (KBr-Pressling):  $\nu = 2915, 1636, 1604, 1569, 1532, 1471, 1443, 1349, 1328, 1296, 1286, 1254, 1160, 1101, 1029, 1007, 977, 862, 789, 746 \text{ cm}^{-1}$

UV-Vis-Spektroskopie (Methanol):

$\lambda (\epsilon/l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 233 (29800), 263 (18700), 315 (\text{sh}; 34900), 323 (43100), 340 (32900), 496 (779) \text{ nm}$

4.3.16 Synthese von  $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(BiBzIm)](ClO_4)_2 \cdot 2 EtCN$  (**10**)

2,2'-Bibenzimidazol (59 mg, 0.25 mmol) wurde in Methanol (30 ml) suspendiert und mit  $NEt_4OH$  (0.35 ml 25 % Lösung in Methanol, 0.5 mmol) deprotoniert. Zur so erhaltenen Lösung wurde eine Lösung von  $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  (181 mg, 0.5 mmol) und  $L-N_4Me_2$  (134 mg, 0.5 mmol) in Methanol gegeben. Dabei fiel ein ockerfarbener Niederschlag aus, der abfiltriert und in Propionitril (40 ml) gelöst wurde. Eine Etherdiffusion lieferte braune Nadelkristalle der Zusammensetzung  $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(BiBzIm)](ClO_4)_2 \cdot 2 EtCN$  (**10**).

Ausbeute: 183 mg (0.15 mmol, 61.5 %)

MW ( $C_{52}H_{58}Cl_2Fe_2N_{14}O_8$ ) =  $1189.72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Charakterisierung:

Elementaranalyse: Berechnet: C = 52.50 %    H = 4.91 %    N = 16.48 %  
 Gefunden: C = 52.61 %    H = 4.81 %    N = 16.34 %

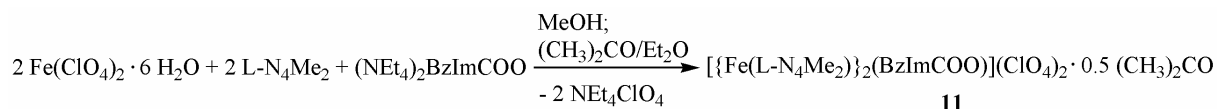
$^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ; 400 MHz):  $\delta$  = 107.22, 89.02, 54.53, 31.71, 25.35, 0.74, -21.14 ppm;

Propionitril:  $\delta$  = 2.39 (q, 2 H), 1.23 (t, 3 H) ppm

IR (KBr-Pressling):  $\nu$  = 2919, 1604, 1473, 1447, 1411, 1384, 1348, 1298, 1252, 1143, 1091, 1021, 1006, 870, 799, 754,  $624 \text{ cm}^{-1}$

UV-Vis-Spektroskopie (Acetonitril):

$\lambda$  ( $\epsilon/l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 254 (32200), 332 (29000), 349 (26900), 461 (9010),  
 708 (127), 1052 (64.2) nm

4.3.17 Synthese von  $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(BzImCOO)](ClO_4)_2 \cdot 0.5 (CH_3)_2CO$  (**11**)

Eine Suspension von Benzimidazol-2-carbonsäure (41 mg, 0.25 mmol) in Methanol (20 ml) wurde mit  $NEt_4OH$  (0.35 ml 25 % Lösung in Methanol, 0.5 mmol) versetzt, wodurch eine klare Lösung entstand. Diese wurde einer Lösung von  $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  (181 mg, 0.5 mmol) und  $L-N_4Me_2$  (134 mg, 0.5 mmol) in Methanol (20 ml) zugesetzt. Die so erhaltene hellrote Reaktionslösung wurde im Ölpumpenvakuum eingeeengt, wodurch sich ein rostroter mikrokristalliner Niederschlag bildete. Dieser wurde abgetrennt und in Aceton (50 ml) gelöst. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in diese Lösung konnte der Komplex  $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(BzImCOO)](ClO_4)_2 \cdot 0.5 (CH_3)_2CO$  (**11**) als braune, rautenförmige Plättchenkristalle erhalten werden.

Ausbeute: 155 mg (0.15 mmol, 60.0 %)

MW ( $C_{41.5}H_{47}Cl_2Fe_2N_{10}O_{10.5}$ ) =  $1036.49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Charakterisierung:

Elementaranalyse: Berechnet: C = 48.09 %    H = 4.57 %    N = 13.51 %

Gefunden: C = 48.00 %    H = 4.63 %    N = 13.50 %

$^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ; 400 MHz):  $\delta$  = 118.54, 109.65, 100.56, 83.37, 74.09, 67.96, 27.26, 20.74, -4.94, -6.72, -29.24 ppm

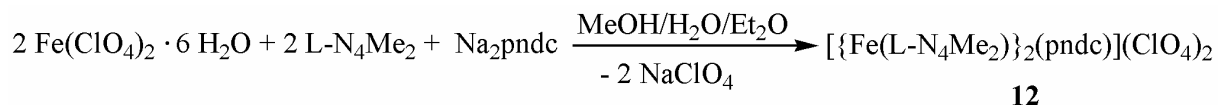
Aceton:  $\delta$  = 2.14 (s) ppm

IR (KBr-Pressling):  $\nu$  = 2965, 2917, 1707, 1604, 1497, 1457, 1377, 1335, 1221, 1163, 1091, 1020, 1006, 867, 800, 758, 624  $\text{cm}^{-1}$

UV-Vis-Spektroskopie (Acetonitril):

$\lambda$  ( $\epsilon/\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 257 (21600), 286 (13600), 350 (3190), 453 (2860), 761 (60.8), 1075 (29.0) nm



4.3.18 Synthese von  $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(pndc)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$  (**12**)

2,5-Pyrazindicarbonsäure (51 mg, 0,25 mmol) und NaOH (20 mg, 0,5 mmol) wurden in Wasser (20 ml) gelöst und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde diese Lösung einer Lösung von  $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  (181 mg, 0,5 mmol) und  $L-N_4Me_2$  (134 mg, 0,5 mmol) in Methanol (30 ml) zugesetzt. Es war ein Farbwechsel von gelb nach tiefblauviolett zu beobachten. Nach dem Filtrieren wurde langsam Diethylether in die Lösung eindiffundiert, wodurch der Komplex  $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(pndc)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$  (**12**) als schwarzviolette kleine Kristalle bzw. als schwarzvioletter mikrokristalliner Feststoff isoliert werden konnte.

Ausbeute: 166 mg (0,16 mmol, 64,4 %)

MW ( $C_{38}H_{44}Cl_2Fe_2N_{10}O_{13}$ ) =  $1031,43 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Charakterisierung:

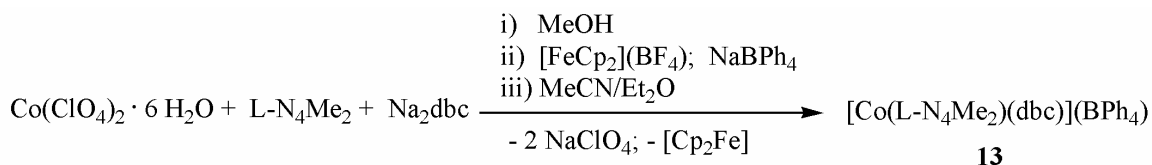
Elementaranalyse: Berechnet: C = 44,25 %    H = 4,30 %    N = 13,58 %  
 Gefunden: C = 44,27 %    H = 4,15 %    N = 13,77 %

$^1H$ -NMR ( $D_2O$ ; 400 MHz):  $\delta$  = 117,55, 105,70, 65,00, 11,80, 11,33, 9,05, 8,33, 7,31, 7,00, 5,91, 4,31, 4,06, 3,81, 3,41, -12,84 ppm

IR (KBr-Pressling):  $\nu$  = 2967, 2923, 1662, 1603, 1589, 1477, 1452, 1372, 1324, 1294, 1168, 1088, 1021, 872, 834, 803, 763,  $623 \text{ cm}^{-1}$

UV-Vis-Spektroskopie (Acetonitril):

$\lambda$  ( $\epsilon/l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) = 254 (19300), 276 (sh; 10300), 385 (7020), 454 (sh; 6330), 688 (sh; 12200), 731 (13000) nm

4.3.19 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  (**13**)

Eine Lösung von  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (183 mg, 0.5 mmol) und  $\text{L-N}_4\text{Me}_2$  (134 mg, 0.5 mmol) in Methanol (20 ml) wurde mit einer Lösung von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol (111 mg, 0.5 mmol) und NaOH (40 mg, 1.0 mmol) in Methanol (15 ml) versetzt. Zur so erhaltenen tiefroten Lösung wurde  $[\text{Cp}_2\text{Fe}](\text{BF}_4)$  (136 mg) in Methanol (20 ml) gegeben, woraufhin ein Farbwechsel nach gelbgrün erfolgte. Nach Zugabe einer Lösung von  $\text{NaBPh}_4$  (171 mg, 0.5 mmol) in Methanol (15 ml) fielen gelbgrüne, feine Kristallplättchen aus, die abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und in Acetonitril (30 ml) aufgenommen wurden. Eine anschließende Etherdiffusion lieferte Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  (**13**) in Form olivgrüner Kristalle.

Ausbeute: 190 mg (0.21 mmol, 41.6 %)

(Angabe bezieht sich auf  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4) \cdot 0.8 \text{ MeCN} \cdot 0.2 \text{ Et}_2\text{O}$ )

MW ( $\text{C}_{56.4}\text{H}_{64.4}\text{BCoN}_{4.8}\text{O}_{2.2}$ ) =  $914.51 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Lösungsmittel berücksichtigt)

MW ( $\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{BCoN}_4\text{O}_2$ ) =  $866.80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (ohne Lösungsmittel)

Charakterisierung:

Elementaranalyse: Berechnet: C = 74.08 %    H = 7.10 %    N = 7.35 %

Gefunden: C = 73.75 %    H = 7.28 %    N = 7.58 %

bezogen auf  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4) \cdot 0.8 \text{ MeCN} \cdot 0.2 \text{ Et}_2\text{O}$  ( $\text{C}_{56.4}\text{H}_{64.4}\text{BCoN}_{4.8}\text{O}_{2.2}$ )

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 400 MHz):  $\delta$  = 8.04 ppm (t, 1 H, 4-PyH;  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz)

$\delta$  = 8.02 ppm (t, 1 H, 4-PyH;  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz)

$\delta$  = 7.48 ppm (d, 2 H, 3,5-PyH<sub>2</sub>;  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz)

$\delta$  = 7.47 ppm (d, 2 H, 3,5-PyH<sub>2</sub>;  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz)

$\delta$  = 4.42 ppm (d, 2 H, CH<sub>2</sub>;  $^2J_{\text{HH}}$  = 17.0 Hz)

$\delta$  = 4.18 ppm (d, 2 H, CH<sub>2</sub>;  $^2J_{\text{HH}}$  = 17.0 Hz)

$\delta$  = 4.40 ppm (d, 2 H, CH<sub>2</sub>;  $^2J_{\text{HH}}$  = 17.0 Hz)

$\delta$  = 4.16 ppm (d, 2 H, CH<sub>2</sub>;  $^2J_{\text{HH}}$  = 17.0 Hz)

$\delta$  = 2.11 ppm (s, 6 H, Me-CH<sub>3</sub>)

$\delta = 6.72$  ppm (d, 1 H, 4/6-dbc-H;  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz)

$\delta = 6.42$  ppm (d, 1 H, 4/6-dbc-H;  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz)

$\delta = 1.42$  ppm (s, 9 H,  $^t\text{Bu-CH}_3$ )

$\delta = 1.24$  ppm (s, 9 H,  $^t\text{Bu-CH}_3$ )

$\text{BPh}_4^-$ :  $\delta = 7.31$  (br, 8 H), 7.02 (t, 8 H), 6.86 (t, 4 H) ppm

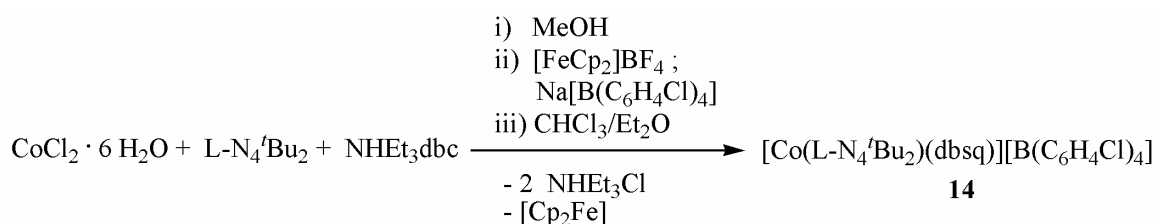
$\text{MeCN}$ :  $\delta = 1.99$  ppm (s, 3 H)

$\text{Diethylether}$ :  $\delta = 3.45$  (q, 1.4 H) 1.16 (t, 2.2 H) ppm

IR (KBr-Pressling):  $\nu = 3054, 2949, 2864, 1608, 1579, 1556, 1479, 1439, 1414, 1384, 1358,$   
1320, 1281, 1243, 1203, 1163, 1096, 1032, 980, 936, 858, 783, 735,  
709, 624, 612  $\text{cm}^{-1}$

UV-Vis-Spektroskopie (Acetonitril):

$\lambda$  ( $\epsilon/\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) = 227 (76500), 307 (15400), 445 (sh; 440), 399 (623), 845 (204) nm

4.3.20 Synthese von  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4]$  (**14**)

Eine Mischung von  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (120 mg, 0.5 mmol) und  $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$  (176 mg, 0.5 mmol) wurde in Methanol (20 ml) gelöst und mehrmals kurz zum Sieden erhitzt. Die resultierende violette Lösung wurde nacheinander mit Lösungen von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol (111 mg, 0.5 mmol) und  $\text{NEt}_3$  (100 mg, 1.0 mmol; 0.14 ml) in Methanol (15 ml) sowie von  $[\text{Cp}_2\text{Fe}](\text{BF}_4)$  (136 mg, 0.5 mmol) in Methanol (20 ml) versetzt, wobei eine Farbänderung über tiefrot nach dunkelgrün zu beobachten war. Anschließend wurde festes  $\text{K}(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  zugegeben und die Mischung gerührt. Nach wenigen Minuten bildete sich ein schwarzgrüner, mikrokristalliner Feststoff. Dieser wurde abgetrennt, mit Diethylether gewaschen und in Chloroform (30 ml) aufgenommen. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in diese Lösung wurde der Komplex  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4]$  (**14**) als dunkelgrüne Kristalle erhalten.

Ausbeute: 330 mg (0.30 mmol, 60.6 %)

MW ( $\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{BCl}_4\text{CoN}_4\text{O}_2$ ) = 1088.78  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Charakterisierung:

Elementaranalyse: Berechnet: C = 66.19 %    H = 6.30 %    N = 5.15 %

Gefunden: C = 65.93 %    H = 6.48 %    N = 5.08 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 400 MHz):  $\delta$  = 77.80, 33.13, 32.65, 31.06, 24.62, 22.26, 21.71, 15.67,

14.80, 14.26, 3.17, 1.27, -18.31, -102.87 ppm

$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4^-$ :  $\delta$  = 7.75 (br, 8 H), 7.41 (d, 8 H) ppm

IR (KBr-Pressling):  $\nu$  = 3057, 2970, 2904, 1604, 1577, 1553, 1511, 1478, 1434, 1401, 1381,

1359, 1249, 1226, 1179, 1099, 1083, 1012, 913, 849, 795, 743, 711,

544, 518, 497  $\text{cm}^{-1}$

UV-Vis-Spektroskopie (Acetonitril):

$\lambda$  ( $\epsilon/\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) = 303 (10300), 340 (sh; 4600), 664 (737), 805 (sh; 877), 905 (sh; 1570),  
1042 (sh; 6890), 1075 (7640) nm

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] W. Plass, *Chemie in unserer Zeit* **1998**, 32, 323.
- [2] [http://www.innovations-report.com/html/reports/dfg\\_natural\\_science/report-21664.html](http://www.innovations-report.com/html/reports/dfg_natural_science/report-21664.html)
- [3] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, 279, 44.
- [4] O. Kahn, J. P. Launay, *Chemtronics* **1988**, 3, 140.
- [5] P. Güthlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 419.
- [6] D. A. Shultz in *Magnetism: Molecules to Materials II, Molecule-Based Materials*, (Eds.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH Weinheim **2001**, 281-306.
- [7] C. Carbonera, A. Dei, J.-F. Létard, C. Sangregorio, L. Sorace, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3136.
- [8] A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 827.
- [9] L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, 64, 259.
- [10] W.A. Baker, H-M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1184.
- [11] P. Güthlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109.
- [12] J. Zarembowitch, *New. J. Chem.* **1992**, 16, 255.
- [13] L. Wiehl, G. Kiel, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Güthlich, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1565.
- [14] M. A. Hoselton, L. J. Wilson, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1722.
- [15] B. A. Katz, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6214.
- [16] M. Mikami-Kido, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 452.
- [17] R. Werner, *Synthese und Charakterisierung von Metall-Polymerkomplexen und magnetische Untersuchungen von Metallkomplexen der 3d-Übergangsmetalle*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [18] P. Güthlich, Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, F. Renz, *Photo Magnetism of Transition Metal Compounds in Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism, Part I – Structural and Magnetic Methods*, University Press, Zaragoza, Spain **2000**.
- [19] H. L. Schläfer, G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden, **1980**, S. 462.
- [20] E. W. Müller, H. Spiering, P. Güthlich, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1439.
- [21] P. L. Franke, J. G. Haasnoot, A. P. Zuur, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 59, 5.
- [22] V. Petrouleas, J. P. Tuchagues, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 137, 21.
- [23] S. M. Nelson, P. D. A. McIlroy, C. S. Stevenson, E. König, G. Ritter, J. Waigel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 991.

- [24] W. S. J. Kelly, G. H. Ford, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 388.
- [25] M. Bacci, C. A. Ghilardi, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2798.
- [26] W. Levason, C. A. McAuliffe, M. M. Khan, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1778
- [27] F. Cecconi, M. Di Vaira, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3423
- [28] M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3430
- [29] E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, J. Waigel, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1241.
- [30] M. Graf, *Synthese von Eisen(II)-Komplexen mit interessanten magnetischen Eigenschaften*, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, **2003**.
- [31] S. Decurtins, P. Gülich, K. M. Hasselbach, H. Spiering, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174.
- [32] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2273.
- [33] O.-S. Jung, D. H. Jo, Y.-A. Lee, B. J. Conklin, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 19.
- [34] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4951.
- [35] O.-S. Jung, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2227.
- [36] D. M. Adams, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11515.
- [37] D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8221.
- [38] A. Caneschi, A. Dei, F. Fabrizi de Biani, P. Gülich, V. Ksenofontov, G. Levchenko, A. Hofer, F. Renz, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3926.
- [39] A. Caneschi, A. Dei, D. Gatteschi, V. Tangoulis, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3508.
- [40] H.-J. Krüger, *2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophane - A unique Class of Ligands*, Habilitationsschrift, Universität Hamburg, **1997**.
- [41] C. Cairns, S. M. Nelson, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1965.
- [42] K. H. Sugiyarto, D. C. Craig, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1993**, 46, 1269.
- [43] P. Laine, A. Gourdon, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5129.
- [44] B. Rieger, A. S. Abu-Surrah, R. Fawzi, M. Steinman, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 73.
- [45] K. Pohl, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 187.

- [46] W.S. Szulbinski, P. R. Warburton, D. H. Busch, N. W. Alcock, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 297.
- [47] Y.-M. Chiou, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7567.
- [48] Y.-M. Chiou, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3999.
- [49] Y.-M. Chiou, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3270.
- [50] Y. Zang, T. E. Elgren, Y. Dong, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 811.
- [51] Y.-M. Chiou, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3577.
- [52] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B Applications in Coordination and Bioinorganic Chemistry*, 5th Edition, Wiley-Interscience, **1997**.
- [53] R. J. H. Clark, C. S. Williams, *Specrochim. Acta* **1966**, 22, 1081.
- [54] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd Edition, Elsevier, **1984**.
- [55] A. S. Borovik, V. Papaefthymiou, L. F. Taylor, O.P. Anderson, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7567.
- [56] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd. London, **1971**.
- [57] G. Macfie, R. G. Compton, H. R. Corti, *J. Chem. Eng. Data* **2001**, 46, 1300.
- [58] H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, 293.
- [59] P. Gütllich, *Adv. Chem. Ser.* **1981**, 194, 405.
- [60] P. Gütllich, *Struct. Bonding (Berlin)* **1981**, 44, 83.
- [61] E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshta, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 219.
- [62] H. Toftlund, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 94, 67.
- [63] J. A. Real, E. Andréz, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science* **1995**, 268, 265.
- [64] Z. J. Zhong, J.-Q. Tao, Z. Yu, C.-Y. Dun, Y.-J. Liu, X.-Z. You, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 327.
- [65] A. Greguric, I. D. Greguric, T. W. Hambley, J. R. Aldrich-Wright, J. Grant Collins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 849.
- [66] S. Kammer, H. Müller, N. Grunwald, A. Bellin, A. Kelling, U. Schilde, W. Mickler, C. Dosche, H.-J. Holdt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1547.
- [67] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, *Fundamentals of Crystallography - IUCr Texts on Crystallography 2*, Oxford University Press, **1998**.
- [68] A. Kiss, J. Casszar, *Z. Anor. Allg. Chem.* **1963**, 325, 43.



- [69] K. Madeja, E. König, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, 25, 377.
- [70] M. R. Waterland, K. C. Gordon, J. J. McGarvey, P. M. Jayaweera, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 609.
- [71] S. A. Richert, P. K. S. Tsang, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2471.
- [72] A. Klein, W. Kaim, E. Walldör, H.-D. Hausen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 2121.
- [73] A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, S. Reiman, P. Gülich, A. L. Thompson, A. E. Goeta, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 9289.
- [74] A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, V. Martinez, M. C. Muñoz, J. A. Real, P. Gülich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4770.
- [75] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, V. Niel, S. Reiman, J. A. Real, P. Gülich, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1291.
- [76] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, J. A. Real, P. Gülich, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 12266.
- [77] V. Ksenofontov, H. Spiering, S. Reiman, Y. Garcia, A. B. Gaspar, N. Moliner, J. A. Real, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 348, 381.
- [78] G. Chastanet, A. B. Gaspar, J. A. Real, J.-F. Létard, *Chem. Commun.* **2001**, 819.
- [79] J.-F. Létard, J. A. Real, N. Moliner, A. B. Gaspar, L. Capes, O. Cador, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10630.
- [80] J. A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4650.
- [81] M. H. Klingele, B. Moubaraki, J. D. Cashion, K. S. Murray, S. Brooker, *Chem. Commun.* **2005**, 987.
- [82] D. P. Rilemma, R. Sahai, P. Matthews, A. K. Edwards, R. J. Shaver, L. Morgan, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 167.
- [83] M.-A. Haga, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 75, 29.
- [84] C. M. Grunert, S. Reiman, H. Spiering, J. A. Kitchen, S. Brooker, P. Gülich, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3039.
- [85] M.-A. Haga, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 45, L183.
- [86] S. Plentz Meneghetti, P. J. Lutz, J. Fischer, J. Kress, *Polyhedron* **2001**, 20, 2705.
- [87] Dipl. Chem. S. Reh, TU Kaiserslautern unpublished results.
- [88] C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 163, 99.
- [89] M. E. Bodini, G. Copia, R. Robinson, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 126.
- [90] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823.

- [91] C. Hiort, P. Lincoln, B. Nordén, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3448.
- [92] J. E. Dickeson, L. A. Summers, *Aust. J. Chem.* **1970**, 23, 1023.
- [93] P. F. H. Schwab, F. Fleischer, J. Michl, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 443.
- [94] B. F. Fieselmann, D. N. Hendrickson, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2078.
- [95] M. A. Phillips, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2393.
- [96] A. Bistrzycki, G. Przeworski, *Chem. Ber.* **1912**, 45, 3483.
- [97] E. C. Constable, J. Lewis, V. E. Marquez, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1747.
- [98] H.-J. Krüger, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1148.
- [99] *Organikum*, korrigierter Nachdruck der 20., bearbeiteten und erweiterten Auflage, Wiley VCH, **1999**.

## **6 Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit bestätige ich, Michèle Graf, dass ich die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die Übernahme wörtlicher Zitate aus der Literatur sowie die Verwendung der Gedanken anderer Autoren habe ich an den entsprechenden Stellen innerhalb der Arbeit gekennzeichnet. Ich erkläre außerdem, dass die vorliegende Arbeit weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Kaiserslautern, im Dezember 2008

## 7 Dank

Mein Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere möchte ich mich bedanken bei:

- Herrn Dr. G. Wolmershäuser für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen sowie für die Anfertigung diverser Strukturbilder. Vielen Dank für ihren fachmännischen Rat, ihre Anregungen und vor allem für ihre Geduld.
- Herrn Dr. H. Kelm für die Messung der zahlreichen Mößbauer-Spektren und seine stete Hilfsbereitschaft. Danke für die manchmal nötige Rückendeckung, die vielen hilfreichen Tipps und ihr jederzeit offenes Ohr.
- Frau C. Müller von der „NMR-Hotline“ für den prompten und zuverlässigen Service. Ich danke Dir nicht nur für die kompetente Messung der NMR-Spektren sondern vielmehr auch für die vielen aufmunternden Worte, die netten Kaffeekränzchen und vor allem für Deine Freundschaft.
- der Arbeitsgruppe F. Meyer von der Universität Göttingen, insbesondere Herrn Dr. G. Leibeling und Herrn Dr. S. Demeshko, für die SQUID-Messungen. Vielen Dank für Eure Kollegialität und dafür, dass ihr Euch immer die Zeit genommen habt, meine doch recht zahlreichen Fragen zu beantworten.
- Frau E. Biehl und Frau B. Dusch für die Durchführung der Elementaranalysen. Besonders Frau B. Dusch habe ich als freundliche Ansprechpartnerin bei allen Fragen rund um die Elementaranalyse kennen gelernt.
- meinen Kollegen vom Arbeitskreis Krüger für die gute Zusammenarbeit und das nette Arbeitsklima im 6.Stock. Auch den Mitarbeitern der Arbeitskreise Prof. Dr. Sitzmann und Prof. Dr. Thiel sei hierfür gedankt.
- D. Globisch, T. Hahn, T. Philippi, S. Reh und M. Vetter für die engagierte Mitarbeit im Rahmen der ACII/2-Praktika.
- Frau H. Dieterich für die aufmunternden Worte, ihren Humor sowie für ihre kompetente Hilfestellung bei allen bürokratischen Angelegenheiten.
- meinen Eltern und Freunden, die mich während meines Studiums und meiner Promotion unterstützt und begleitet haben. Danke für alles!
- Matthias für die Unterstützung, Aufmunterung, Motivation, Geduld, Zuversicht, Ruhe und Liebe während der Entstehung dieser Arbeit. Danke, dass es Dich gibt!

**Untersuchungen zu  
Spincrossover und Valenztautomerie  
an Eisen(II)- bzw. Kobalt(II)-Komplexen**

(Teil B: Anhang)

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Erlangung des akademischen Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
genehmigte Dissertation  
(D 386)

vorgelegt von  
**Dipl. Chem. Michèle Graf**

Betreuer der Arbeit: Prof. H.-J. Krüger, Ph. D.

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 22.01.2009

Kaiserslautern 2008

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern am 22.01.2009 als  
Dissertation angenommen.

Dekan:

Prof. Dr. W. Trommer

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. H.-G. Kuball

1. Berichterstatter:

Prof. H.-J. Krüger, Ph. D.

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. H. Sitzmann

Die der vorliegenden Arbeit zugrund liegenden Experimente wurden in der Zeit von Dezember 2003 bis Juni 2008 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Herrn Prof. Hans-Jörg Krüger, Ph. D. durchgeführt.

Herrn Prof. Hans-Jörg Krüger, Ph.D. danke ich sehr herzlich für die Betreuung, die interessante Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und Begeisterungsfähigkeit sowie für das in mich gesetzte Vertrauen.

## Abkürzungsverzeichnis

BiBzIm	2,2'-Bibenzimidazolat
BiBzImH <sub>2</sub>	2,2'-Bibenzimidazol
bipy	2,2' Bipyridin
bpym	2,2'-Bipyrimidin
BzImCOO	Benzimidazol-2-carboxylat
BzImHCOOH	Benzimidazol-2-carbonsäure
cat	Catechol
CN	Cyanid
Cp	Cyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett
dd	Doppeldublett
dbc	3,5-Di- <i>tert</i> -butylcatechol
dbsq	3,5-Di- <i>tert</i> -butylsemichinonat
dbq	3,5-Di- <i>tert</i> -butylchinon
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMF	Dimethylformamid
dppz	Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
gly	Glycinat
IR	Infrarot
KCN	Kaliumcyanid
LMCT	Ligand-Metall-Charge-Transfer
L-N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	2,11-dithia[3.3](2,6)pyridinophan
L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan
L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub>	N,N'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan
L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub>	N,N'-Di- <i>tert</i> -Butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MLCT	Metall-Ligand-Charge-Transfer
NaOH	Natriumhydroxid



NCS	Thiocyanat
NEt <sub>3</sub>	Triethylamin
NMR	nuclear magnetic resonance
phen	1,10-Phenanthrolin
pndc	2,5-Pyrazindicarboxylat
pndcH <sub>2</sub>	2,5-Pyrazindicarbonsäure
ppm	parts per million
ptz	1-Propyl-Tetrazol
pyc	2-Pyridincarboxylat
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sq	Semichinonat
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
stpy	4-Styryl-Pyridin
t	Triplett
T	Temperatur
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
tpa	tris(2-Pyridylmethyl)amin
UV-Vis	ultraviolet-visible
δ	chemische Verschiebung
ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
γ <sub>HS</sub>	high-spin Anteil
λ	Wellenlänge
Λ	Leitfähigkeit
ν	Wellenzahl
χ	Suszeptibilität

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Thermisch induzierte Spinübergänge	1
1.2 Lichtinduzierte Spinübergänge	7
1.3 Valenztautomerie	10
1.4 Zielsetzung und Vorstellung der Liganden	12
<b>2 Eigene Ergebnisse</b>	<b>16</b>
2.1 Synthese und Charakterisierung von Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCS})_2]$ ( $\text{L} = \text{L-N}_4\text{H}_2$ bzw. $\text{L-N}_2\text{S}_2$ )	16
2.1.1 Synthese	16
2.1.2 Strukturelle Eigenschaften	17
2.1.3 Spektroskopische Untersuchungen	22
2.1.4 Magnetische Untersuchungen und Mößbauer-Spektroskopie	27
2.1.5 Elektrochemische Untersuchungen	32
2.2 Synthese und Charakterisierung von Komplexen mit dem makrozyklischen Liganden N,N'-Di-tert-Butyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan ( $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ )	34
2.2.1 Synthese	34
2.2.2 Strukturelle Eigenschaften	36
2.2.3 Spektroskopische Untersuchungen	51
2.2.4 Magnetische Untersuchungen und Mößbauer-Spektroskopie	60
2.2.5 Elektrochemische Untersuchungen	74
2.3 Synthese und Charakterisierung von ein- und zweikernigen Komplexen mit dem makrozyklischen Liganden N,N'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan ( $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ ) mit potentiell verbrückenden Liganden	82
2.3.1 Synthese	82
2.3.2 Strukturelle Eigenschaften	85
2.3.3 Spektroskopische Untersuchungen	101
2.3.4 Magnetische Untersuchungen und Mößbauer-Spektroskopie	109
2.3.5 Elektrochemische Untersuchungen	117

2.4 Synthese und Charakterisierung der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$ und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$	123
2.4.1 Synthese	123
2.4.2 Strukturelle Eigenschaften	124
2.4.3 Spektroskopische Untersuchungen	129
2.4.4 Magnetische Untersuchungen	134
2.4.5 Elektrochemische Untersuchungen	135
<b>3 Zusammenfassung und Ausblick</b>	140
<b>4 Experimenteller Teil</b>	148
4.1 Analysenmethoden und -geräte	148
4.2 Ausgangsverbindungen	149
4.3 Versuchsbeschreibungen	150
4.3.1 Synthese von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion	151
4.3.2 Synthese von Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppz)	152
4.3.3 Synthese von 2,2'-Bipyrimidin (bpym)	153
4.3.4 Synthese von 2,2'-Bibenzimidazol ( $\text{BiBzImH}_2$ )	154
4.3.5 Synthese von 2-Hydroxymethylbenzimidazol ( $\text{BzImHCH}_2\text{OH}$ )	155
4.3.6 Synthese von Benzimidazol-2-carbonsäure ( $\text{BzImHCOOH}$ )	156
4.3.7 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$ ( <b>1</b> )	157
4.3.8 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$ ( <b>2</b> )	158
4.3.9 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$ ( <b>3</b> )	159
4.3.10 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ( <b>4</b> )	160
4.3.11 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ( <b>5a</b> ) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{B}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ( <b>5b</b> )	161
4.3.12 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$ ( <b>6</b> )	163
4.3.13 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ ( <b>7</b> )	164
4.3.14 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$ ( <b>8</b> )	165
4.3.15 Synthese von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})] \cdot 4 \text{ MeOH}$ ( <b>9</b> )	166
4.3.16 Synthese von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$ ( <b>10</b> )	167
4.3.17 Synthese von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ( <b>11</b> )	168
4.3.18 Synthese von $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>12</b> )	169
4.3.19 Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$ ( <b>13</b> )	170
4.3.20 Synthese von $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$ ( <b>14</b> )	172

<b>5 Literaturverzeichnis</b>	174
<b>6 Eidesstattliche Erklärung</b>	179
<b>7 Dank</b>	180
<b>8 Anhang</b>	181
8.1 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion	181
8.2 Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin (dppz)	181
8.3 2,2'-Bipyrimidin (bpym)	182
8.4 2,2'-Bibenzimidazol (BiBzImH <sub>2</sub> )	182
8.5 2-Hydroxymethylbenzimidazol (BzImHCH <sub>2</sub> OH)	183
8.6 Benzimidazol-2-carbonsäure (BzImHCOOH)	183
8.7 [Fe(L-N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ].MeOH ( <b>1</b> )	184
8.8 [Fe(L-N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ].0,5 DMF ( <b>2</b> )	197
8.9 [Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(CN) <sub>2</sub> ].MeCN ( <b>3</b> )	206
8.10 [Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(bipy)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .MeCN.Et <sub>2</sub> O ( <b>4</b> )	219
8.11 [Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(phen)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .Et <sub>2</sub> O ( <b>5a</b> )	236
8.12 [Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(phen)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .MeCN ( <b>5b</b> )	249
8.13 [Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(dppz)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>6</b> )	266
8.14 [Fe(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(bpym)](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .MeCN ( <b>7</b> )	273
8.15 [Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(bpym)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>8</b> )	286
8.16 [Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(BiBzIm)].4 MeOH ( <b>9</b> )	293
8.17 [{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (BiBzIm)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .2 EtCN ( <b>10</b> )	300
8.18 [{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (BzImCOO)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .0.5 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO ( <b>11</b> )	315
8.19 [{Fe(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (pndc)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O ( <b>12</b> )	332
8.20 [Co(L-N <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> )(dbc)](BPh <sub>4</sub> ) ( <b>13</b> )	347
8.21 [Co(L-N <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> )(dbsq)](B(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>4</sub> ) ( <b>14</b> )	354
<b>9 Lebenslauf</b>	373



### 8.3 2,2'-Bipyrimidin (bpym)

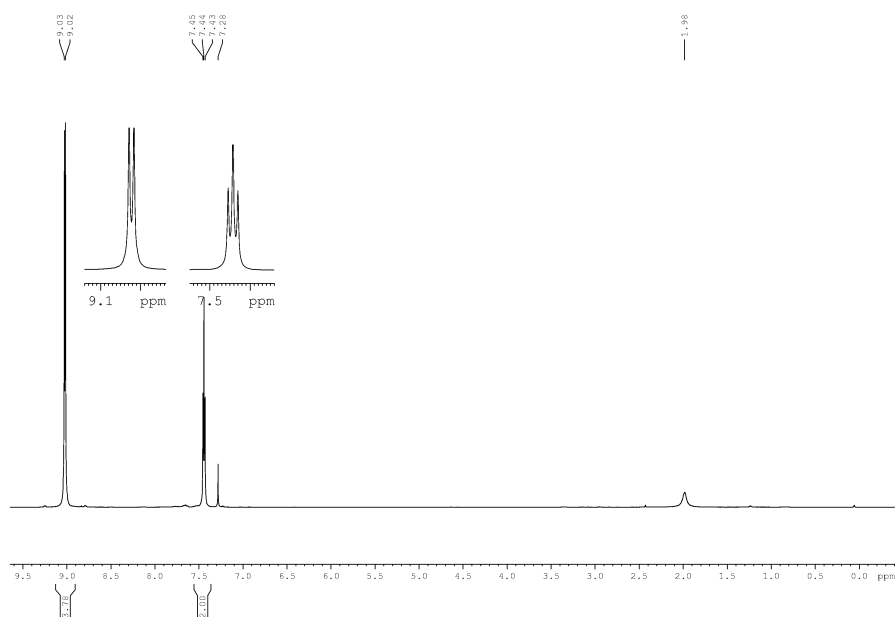


Abbildung 8.3.1: NMR-Spektrum von 2,2'-Bipyrimidin (bpym)

### 8.4 2,2'-Bibenzimidazol (BiBzImH<sub>2</sub>)

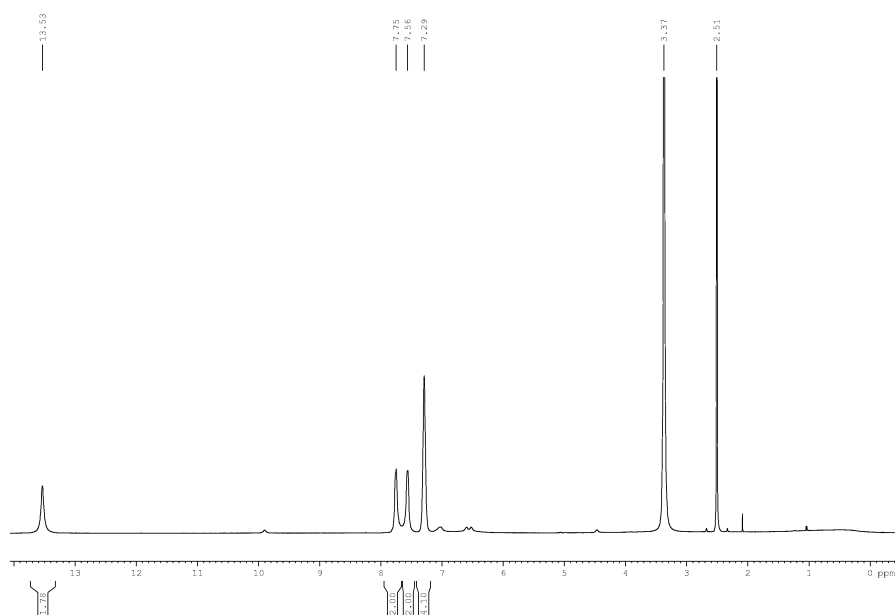


Abbildung 8.4.1: NMR-Spektrum von 2,2'-Bibenzimidazol (BiBzImH<sub>2</sub>)

### 8.5 2-Hydroxymethylbenzimidazol (BzImHCH<sub>2</sub>OH)

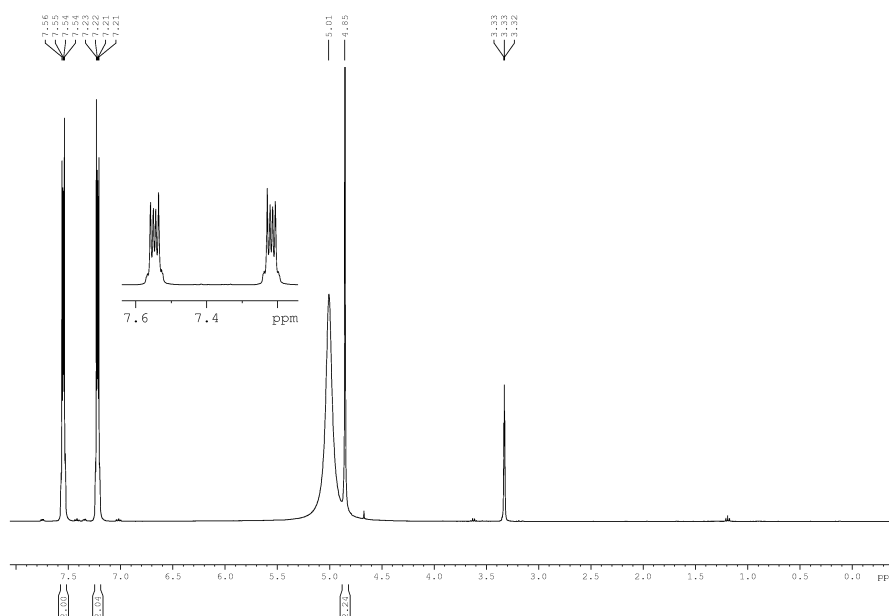


Abbildung 8.5.1: NMR-Spektrum von 2-Hydroxymethylbenzimidazol (BzImHCH<sub>2</sub>OH)

### 8.6 Benzimidazol-2-carbonsäure (BzImHCOOH)

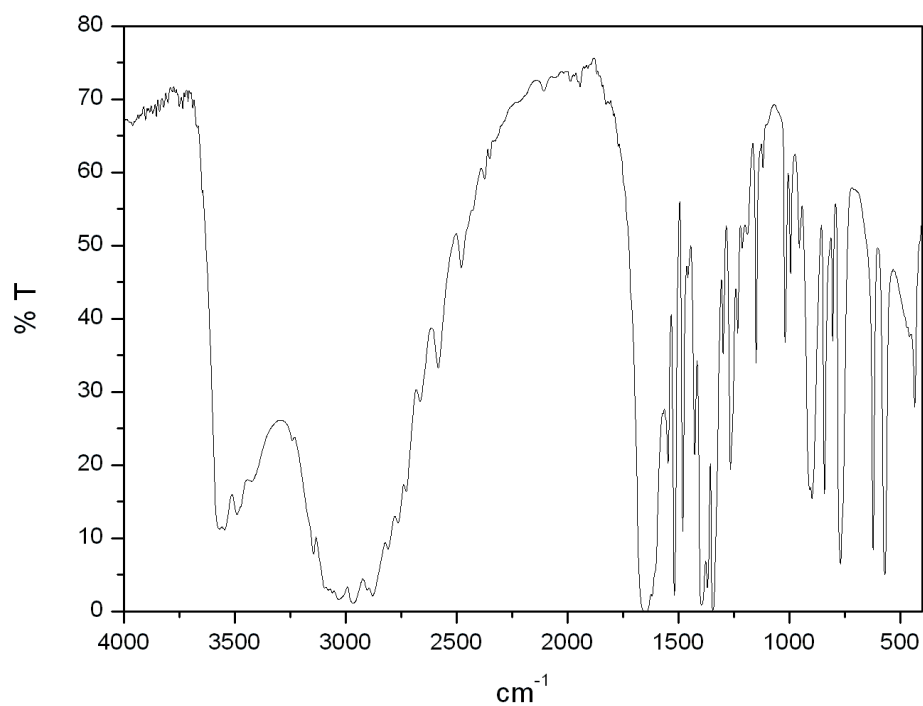


Abbildung 8.6.1: IR-Spektrum von Benzimidazol-2-carbonsäure (BzImHCOOH)

## 8.7 [Fe(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ MeOH (1)

**Tabelle 8.7.1** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ MeOH (1).

Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> FeN <sub>6</sub> OS <sub>2</sub>	
Molmasse	444.36	
Temperatur	173(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zelldimensionen	$a = 21.1398(14)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.0896(5)$ Å	$\beta = 116.888(7)^\circ$
	$c = 23.1380(17)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3965.4(4) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Berechnete Dichte	1.489 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.991 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.25 x 0.10 x 0.10 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.85 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18283	
Unabhängige Reflexe	4215 (Rint = 0.0392)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.85185 und 0.77152	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4215 / 2 / 252	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0731	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0444, wR2 = 0.0762	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0460P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.996	
Größtes Maximum und Minimum	0.612 und -0.613 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (Acetonitril) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter



**Tabelle 8.7.2**

**Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2 \cdot \text{MeOH}$  (1).**

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	4104(1)	-882(1)	3226(1)	27(1)
S(1)	3179(1)	3444(1)	3832(1)	40(1)
S(2)	3640(1)	1599(1)	1235(1)	38(1)
N(1)	3073(1)	-2107(2)	2822(1)	26(1)
N(2)	4110(1)	-1940(2)	4040(1)	24(1)
N(3)	5260(1)	-1055(2)	3912(1)	31(1)
N(4)	4385(1)	-3040(2)	3070(1)	24(1)
N(5)	3764(1)	1016(2)	3511(1)	38(1)
N(6)	4023(1)	181(2)	2412(1)	46(1)
C(1)	2862(1)	-2214(2)	3351(1)	30(1)
C(2)	3501(1)	-2488(2)	3992(1)	25(1)
C(3)	3476(1)	-3227(2)	4502(1)	32(1)
C(4)	4101(1)	-3430(3)	5059(1)	40(1)
C(5)	4732(1)	-2900(3)	5099(1)	38(1)
C(6)	4718(1)	-2129(2)	4575(1)	27(1)
C(7)	5365(1)	-1435(3)	4574(1)	36(1)
C(8)	5571(1)	-2139(2)	3637(1)	34(1)
C(9)	5075(1)	-3416(2)	3348(1)	26(1)
C(10)	5286(1)	-4854(2)	3358(1)	28(1)
C(11)	4772(1)	-5933(2)	3092(1)	32(1)
C(12)	4064(1)	-5549(2)	2827(1)	29(1)
C(13)	3888(1)	-4086(2)	2827(1)	24(1)
C(14)	3136(1)	-3539(2)	2553(1)	31(1)
C(15)	3517(1)	2017(2)	3643(1)	30(1)
C(16)	3862(1)	777(2)	1925(1)	33(1)
O(1)	2146(1)	1004(3)	4068(1)	89(1)
C(17)	2541(2)	297(4)	4643(2)	67(1)

**Tabelle 8.7.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Fe(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]-MeOH (1).**


---

Fe(1)-N(6)	2.053(2)	N(5)-C(15)	1.157(3)
Fe(1)-N(5)	2.087(2)	N(6)-C(16)	1.155(3)
Fe(1)-N(2)	2.1092(15)	C(1)-C(2)	1.507(3)
Fe(1)-N(4)	2.1275(16)	C(2)-C(3)	1.381(3)
Fe(1)-N(3)	2.2380(17)	C(3)-C(4)	1.379(3)
Fe(1)-N(1)	2.2407(16)	C(4)-C(5)	1.382(3)
S(1)-C(15)	1.633(2)	C(5)-C(6)	1.390(3)
S(2)-C(16)	1.627(2)	C(6)-C(7)	1.507(3)
N(2)-C(6)	1.333(2)	C(8)-C(9)	1.503(3)
N(2)-C(2)	1.337(2)	C(9)-C(10)	1.378(3)
N(3)-C(8)	1.479(3)	C(10)-C(11)	1.385(3)
N(3)-C(7)	1.486(3)	C(11)-C(12)	1.381(3)
N(4)-C(13)	1.338(2)	C(12)-C(13)	1.381(3)
N(4)-C(9)	1.346(2)	C(13)-C(14)	1.505(3)
N(1)-C(14)	1.475(3)	O(1)-C(17)	1.370(4)
N(1)-C(1)	1.481(2)		

N(6)-Fe(1)-N(5)	90.20(8)	C(15)-N(5)-Fe(1)	174.06(17)
N(6)-Fe(1)-N(2)	175.93(7)	C(16)-N(6)-Fe(1)	169.02(19)
N(5)-Fe(1)-N(2)	87.62(7)	N(1)-C(1)-C(2)	110.68(15)
N(6)-Fe(1)-N(4)	101.07(7)	N(2)-C(2)-C(3)	121.20(17)
N(5)-Fe(1)-N(4)	168.03(7)	N(2)-C(2)-C(1)	114.87(16)
N(2)-Fe(1)-N(4)	80.87(6)	C(3)-C(2)-C(1)	123.92(17)
N(6)-Fe(1)-N(3)	107.17(7)	C(4)-C(3)-C(2)	118.26(19)
N(5)-Fe(1)-N(3)	104.78(7)	C(3)-C(4)-C(5)	120.29(19)
N(2)-Fe(1)-N(3)	76.73(6)	C(4)-C(5)-C(6)	118.58(18)
N(4)-Fe(1)-N(3)	75.88(6)	N(2)-C(6)-C(5)	120.47(18)
N(6)-Fe(1)-N(1)	100.93(7)	N(2)-C(6)-C(7)	116.07(17)
N(5)-Fe(1)-N(1)	97.68(7)	C(5)-C(6)-C(7)	123.45(17)
N(2)-Fe(1)-N(1)	75.97(6)	N(3)-C(7)-C(6)	112.68(15)
N(4)-Fe(1)-N(1)	76.41(6)	N(3)-C(8)-C(9)	110.46(15)
N(3)-Fe(1)-N(1)	143.59(6)	N(4)-C(9)-C(10)	121.47(18)
C(6)-N(2)-C(2)	121.14(16)	N(4)-C(9)-C(8)	113.79(18)
C(6)-N(2)-Fe(1)	120.17(12)	C(10)-C(9)-C(8)	124.73(17)
C(2)-N(2)-Fe(1)	118.58(12)	C(9)-C(10)-C(11)	118.77(17)
C(8)-N(3)-C(7)	113.58(17)	C(10)-C(11)-C(12)	119.55(19)
C(8)-N(3)-Fe(1)	107.31(12)	C(13)-C(12)-C(11)	118.78(18)
C(7)-N(3)-Fe(1)	110.76(12)	N(4)-C(13)-C(12)	121.60(17)
C(13)-N(4)-C(9)	119.74(17)	N(4)-C(13)-C(14)	114.96(17)
C(13)-N(4)-Fe(1)	119.98(12)	C(12)-C(13)-C(14)	123.44(17)
C(9)-N(4)-Fe(1)	118.63(13)	N(1)-C(14)-C(13)	113.17(15)
C(14)-N(1)-C(1)	114.14(17)	N(5)-C(15)-S(1)	179.20(19)
C(14)-N(1)-Fe(1)	110.96(11)	N(6)-C(16)-S(2)	179.2(2)
C(1)-N(1)-Fe(1)	106.70(11)		

---

**Tabelle 8.7.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (1).**  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	24(1)	28(1)	26(1)	-1(1)	10(1)	2(1)
S(1)	46(1)	32(1)	36(1)	-5(1)	14(1)	1(1)
S(2)	36(1)	39(1)	44(1)	4(1)	21(1)	5(1)
N(1)	21(1)	28(1)	23(1)	7(1)	6(1)	4(1)
N(2)	24(1)	24(1)	23(1)	0(1)	9(1)	0(1)
N(3)	31(1)	26(1)	37(1)	-3(1)	16(1)	-9(1)
N(4)	24(1)	24(1)	24(1)	4(1)	10(1)	0(1)
N(5)	39(1)	39(1)	35(1)	1(1)	17(1)	-1(1)
N(6)	54(1)	46(1)	45(1)	-4(1)	29(1)	5(1)
C(1)	22(1)	38(1)	31(1)	8(1)	12(1)	1(1)
C(2)	26(1)	24(1)	26(1)	0(1)	13(1)	1(1)
C(3)	37(1)	34(1)	29(1)	1(1)	20(1)	-4(1)
C(4)	53(1)	43(1)	24(1)	5(1)	17(1)	-6(1)
C(5)	39(1)	45(1)	20(1)	2(1)	5(1)	-5(1)
C(6)	28(1)	27(1)	22(1)	-3(1)	7(1)	-2(1)
C(7)	27(1)	44(1)	30(1)	-6(1)	8(1)	-7(1)
C(8)	28(1)	36(1)	44(1)	-2(1)	21(1)	-5(1)
C(9)	25(1)	32(1)	23(1)	3(1)	13(1)	0(1)
C(10)	27(1)	35(1)	25(1)	3(1)	14(1)	6(1)
C(11)	39(1)	27(1)	29(1)	2(1)	17(1)	7(1)
C(12)	34(1)	24(1)	28(1)	-2(1)	14(1)	-2(1)
C(13)	27(1)	25(1)	19(1)	2(1)	9(1)	-1(1)
C(14)	24(1)	28(1)	32(1)	-4(1)	4(1)	-2(1)
C(15)	28(1)	32(1)	24(1)	1(1)	7(1)	-6(1)
C(16)	32(1)	33(1)	39(1)	-8(1)	20(1)	1(1)
O(1)	55(1)	120(2)	78(2)	34(2)	18(1)	-12(1)
C(17)	71(2)	66(2)	60(2)	12(2)	26(2)	-2(2)

**Tabelle 8.7.5**

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (1).**

	x	y	z	$U(\text{eq})$
H(2)	5453(12)	-230(2)	3929(12)	37
H(4)	2750(10)	-1620(2)	2514(9)	31
H(1A)	2518	-3028	3257	36
H(1B)	2628	-1289	3374	36
H(3)	3039	-3585	4471	38
H(4A)	4098	-3937	5417	48
H(5)	5167	-3059	5477	46
H(7A)	5487	-531	4841	43
H(7B)	5770	-2123	4775	43
H(8A)	6028	-2498	3982	41
H(8B)	5665	-1662	3299	41
H(10)	5776	-5101	3545	34
H(11)	4905	-6931	3091	38
H(12)	3705	-6278	2648	35
H(14A)	2941	-3448	2077	37
H(14B)	2846	-4275	2643	37
H(1)	2352	1785	4055	133
H(17A)	3029	179	4706	100
H(17B)	2335	-674	4635	100
H(17C)	2542	878	5000	100

**Tabelle 8.7.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]·MeOH (1).**

Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> FeN <sub>6</sub> OS <sub>2</sub>	
Molmasse	444.36	
Temperatur	113(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zelldimensionen	$a = 21.1721(16)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.8564(5)$ Å	$\beta = 117.612(9)^\circ$
	$c = 23.1312(19)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3843.3(5) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	8	
Berechnete Dichte	1.536 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.022 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.25 x 0.10 x 0.10 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.90 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	15297	
Unabhängige Reflexe	4079 ( $R_{\text{int}} = 0.1104$ )	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.89081 und 0.75702	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	4079 / 2 / 252	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0560$ , $wR_2 = 0.0794$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0813$ , $wR_2 = 0.0855$	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0400P)^2 + 2.4700P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.006	
Größtes Maximum und Minimum	0.771 und -0.914 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR<sub>2</sub> und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R<sub>1</sub> basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H oder Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

**Tabelle 8.7.7**

**Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (1).**

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	4077(1)	-1139(1)	3272(1)	16(1)
S(1)	3227(1)	3351(1)	3834(1)	23(1)
S(2)	3667(1)	1416(1)	1319(1)	24(1)
N(1)	3071(1)	-2137(2)	2836(1)	13(1)
N(2)	4089(1)	-2034(2)	4038(1)	13(1)
N(3)	5176(1)	-1045(3)	3885(1)	20(1)
N(4)	4349(1)	-3126(2)	3098(1)	14(1)
N(5)	3774(1)	777(3)	3510(1)	20(1)
N(6)	4001(1)	-165(3)	2485(1)	24(1)
C(1)	2837(1)	-2247(3)	3349(1)	16(1)
C(2)	3473(1)	-2552(3)	3997(1)	14(1)
C(3)	3450(1)	-3248(3)	4520(1)	20(1)
C(4)	4083(1)	-3424(3)	5090(1)	24(1)
C(5)	4719(1)	-2894(3)	5131(1)	23(1)
C(6)	4702(1)	-2182(3)	4588(1)	16(1)
C(7)	5333(1)	-1435(3)	4566(1)	21(1)
C(8)	5516(1)	-2121(3)	3620(1)	21(1)
C(9)	5050(1)	-3481(3)	3352(1)	15(1)
C(10)	5268(1)	-4932(3)	3336(1)	17(1)
C(11)	4756(1)	-6060(3)	3063(1)	19(1)
C(12)	4042(1)	-5695(3)	2809(1)	17(1)
C(13)	3856(1)	-4202(3)	2835(1)	14(1)
C(14)	3106(1)	-3632(3)	2555(1)	18(1)
C(15)	3543(1)	1836(3)	3644(1)	17(1)
C(16)	3862(1)	503(3)	2002(2)	23(1)
O(1)	2118(1)	1061(3)	4043(1)	49(1)
C(17)	2519(2)	303(4)	4629(2)	43(1)

**Tabelle 8.7.8. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Fe(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ MeOH (1).**

Fe(1)–N(2)	1.931(2)	N(5)–C(15)	1.164(4)
Fe(1)–N(4)	1.950(2)	N(6)–C(16)	1.175(4)
Fe(1)–N(6)	1.952(3)	C(1)–C(2)	1.504(3)
Fe(1)–N(5)	1.981(2)	C(2)–C(3)	1.380(4)
Fe(1)–N(1)	2.0840(19)	C(3)–C(4)	1.386(4)
Fe(1)–N(3)	2.091(2)	C(4)–C(5)	1.388(4)
S(1)–C(15)	1.647(3)	C(5)–C(6)	1.391(4)
S(2)–C(16)	1.649(3)	C(6)–C(7)	1.512(3)
N(2)–C(2)	1.344(3)	C(8)–C(9)	1.497(4)
N(2)–C(6)	1.337(3)	C(9)–C(10)	1.371(4)
N(3)–C(7)	1.490(3)	C(10)–C(11)	1.392(4)
N(3)–C(8)	1.488(3)	C(11)–C(12)	1.382(3)
N(4)–C(13)	1.334(3)	C(12)–C(13)	1.388(4)
N(4)–C(9)	1.357(3)	C(13)–C(14)	1.498(3)
N(1)–C(1)	1.485(3)	O(1)–C(17)	1.394(4)
N(1)–C(14)	1.492(3)		
N(2)–Fe(1)–N(4)	86.51(9)	C(15)–N(5)–Fe(1)	174.0(2)
N(2)–Fe(1)–N(6)	175.90(9)	C(16)–N(6)–Fe(1)	170.1(2)
N(4)–Fe(1)–N(6)	96.39(9)	N(1)–C(1)–C(2)	109.43(18)
N(2)–Fe(1)–N(5)	87.99(9)	N(2)–C(2)–C(3)	121.2(2)
N(4)–Fe(1)–N(5)	174.27(9)	N(2)–C(2)–C(1)	113.6(2)
N(6)–Fe(1)–N(5)	89.03(9)	C(3)–C(2)–C(1)	125.2(2)
N(2)–Fe(1)–N(1)	81.11(8)	C(2)–C(3)–C(4)	118.2(2)
N(4)–Fe(1)–N(1)	81.43(8)	C(5)–C(4)–C(3)	120.5(2)
N(6)–Fe(1)–N(1)	96.43(9)	C(4)–C(5)–C(6)	118.3(2)
N(5)–Fe(1)–N(1)	96.16(8)	N(2)–C(6)–C(5)	120.7(2)
N(2)–Fe(1)–N(3)	81.76(8)	N(2)–C(6)–C(7)	114.1(2)
N(4)–Fe(1)–N(3)	80.43(9)	C(5)–C(6)–C(7)	125.1(2)
N(6)–Fe(1)–N(3)	101.55(9)	N(3)–C(7)–C(6)	111.66(19)
N(5)–Fe(1)–N(3)	100.35(9)	C(9)–C(8)–N(3)	109.49(19)
N(1)–Fe(1)–N(3)	155.69(9)	N(4)–C(9)–C(10)	121.3(2)
C(2)–N(2)–C(6)	121.1(2)	N(4)–C(9)–C(8)	111.8(2)
C(2)–N(2)–Fe(1)	118.42(16)	C(10)–C(9)–C(8)	126.9(2)
C(6)–N(2)–Fe(1)	120.43(16)	C(9)–C(10)–C(11)	119.0(2)
C(7)–N(3)–C(8)	112.0(2)	C(12)–C(11)–C(10)	119.5(2)
C(7)–N(3)–Fe(1)	109.90(14)	C(11)–C(12)–C(13)	118.7(2)
C(8)–N(3)–Fe(1)	107.10(16)	N(4)–C(13)–C(12)	121.5(2)
C(13)–N(4)–C(9)	119.9(2)	N(4)–C(13)–C(14)	113.9(2)
C(13)–N(4)–Fe(1)	119.76(15)	C(12)–C(13)–C(14)	124.6(2)
C(9)–N(4)–Fe(1)	119.24(17)	N(1)–C(14)–C(13)	111.58(19)
C(1)–N(1)–C(14)	113.04(19)	N(5)–C(15)–S(1)	179.0(2)
C(1)–N(1)–Fe(1)	106.59(14)	N(6)–C(16)–S(2)	179.1(3)
C(14)–N(1)–Fe(1)	109.95(13)		

**Tabelle 8.7.9** Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (1).  
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	11(1)	20(1)	14(1)	-4(1)	4(1)	2(1)
S(1)	25(1)	19(1)	21(1)	-2(1)	9(1)	-1(1)
S(2)	20(1)	23(1)	31(1)	-1(1)	15(1)	2(1)
N(1)	12(1)	15(1)	12(1)	4(1)	4(1)	3(1)
N(2)	13(1)	13(1)	13(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)
N(3)	23(1)	18(1)	22(1)	-3(1)	12(1)	-9(1)
N(4)	12(1)	16(1)	13(1)	3(1)	4(1)	-1(1)
N(5)	15(1)	28(1)	18(1)	2(1)	8(1)	-2(1)
N(6)	21(1)	31(1)	23(1)	-5(1)	12(1)	2(1)
C(1)	12(1)	21(1)	17(1)	4(1)	7(1)	0(1)
C(2)	13(1)	15(1)	15(1)	1(1)	7(1)	0(1)
C(3)	19(1)	23(1)	18(1)	1(1)	10(1)	-3(1)
C(4)	29(1)	28(2)	16(1)	5(1)	11(1)	-4(1)
C(5)	20(1)	31(2)	13(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
C(6)	16(1)	15(1)	14(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
C(7)	16(1)	26(2)	17(1)	-2(1)	5(1)	-5(1)
C(8)	17(1)	25(2)	25(1)	-4(1)	13(1)	-6(1)
C(9)	13(1)	21(1)	12(1)	3(1)	8(1)	0(1)
C(10)	15(1)	25(1)	13(1)	1(1)	8(1)	4(1)
C(11)	23(1)	17(1)	16(1)	2(1)	11(1)	7(1)
C(12)	19(1)	15(1)	16(1)	-1(1)	8(1)	-2(1)
C(13)	16(1)	13(1)	11(1)	2(1)	6(1)	0(1)
C(14)	13(1)	15(1)	19(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
C(15)	12(1)	24(1)	12(1)	2(1)	2(1)	-6(1)
C(16)	13(1)	23(1)	37(2)	-14(1)	14(1)	-2(1)
O(1)	34(1)	69(2)	40(1)	18(1)	12(1)	-10(1)
C(17)	49(2)	41(2)	39(2)	8(2)	21(2)	-1(2)

**Tabelle 8.7.10**

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (1).**

	x	y	z	U(eq)
H(2)	5372(15)	-200(2)	3880(17)	24
H(4)	2752(12)	-1600(3)	2519(12)	16
H(1A)	2485	-3073	3241	19
H(1B)	2606	-1291	3370	19
H(3)	3012	-3598	4491	23
H(4A)	4082	-3910	5456	29
H(5)	5155	-3014	5520	28
H(7A)	5459	-504	4833	25
H(7B)	5748	-2124	4756	25
H(8A)	5587	-1626	3271	25
H(8B)	5989	-2430	3970	25
H(10)	5760	-5163	3507	21
H(11)	4896	-7074	3052	22
H(12)	3686	-6451	2621	20
H(14A)	2905	-3539	2076	21
H(14B)	2812	-4371	2647	21
H(1)	2349	1808	4019	74
H(17A)	3009	182	4698	64
H(17B)	2310	-694	4612	64
H(17C)	2521	887	4990	64

**Tabelle 8.7.11 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]-MeOH (orthorhombisch).**

Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> FeN <sub>6</sub> OS <sub>2</sub>	
Molmasse	444.36	
Temperatur	193(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Zelldimensionen	$a = 7.6156(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.9576(10)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 17.1824(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1957.3(2) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.508 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.004 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.36 x 0.34 x 0.32 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	3.58 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	12654	
Unabhängige Reflexe	2144 (Rint = 0.0236)	
Absorptionskorrektur	None	
Max. und min. Transmission	0.7395 und 0.7139	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	2144 / 1 / 146	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0774	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0796	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0427P)^2 + 1.0818P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.045	
Größtes Maximum und Minimum	0.585 und -0.681 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H oder Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter



**Tabelle 8.7.12**

**Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (orthorhombisch).**

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	2314(1)	2500	6010(1)	25(1)
S(1)	5434(1)	-63(1)	7007(1)	39(1)
N(1)	3561(3)	2500	4819(1)	36(1)
N(2)	734(2)	3403(1)	5350(1)	27(1)
N(3)	-258(3)	2500	6639(1)	31(1)
N(4)	3724(2)	1484(1)	6529(1)	40(1)
C(1)	3048(3)	3325(2)	4408(1)	48(1)
C(2)	1210(3)	3604(1)	4619(1)	34(1)
C(3)	64(4)	4047(2)	4125(1)	48(1)
C(4)	-1585(4)	4265(1)	4393(1)	51(1)
C(5)	-2079(3)	4036(2)	5140(1)	46(1)
C(6)	-879(3)	3596(1)	5608(1)	32(1)
C(7)	-1225(3)	3322(2)	6437(1)	42(1)
C(8)	4412(2)	834(1)	6727(1)	30(1)
O(1)	-3130(7)	2500	2991(3)	86(1)
O(2)	-3640(2)	2773(14)	2310(7)	109(12)
C(9)	-2553(11)	1826(5)	2575(4)	72(2)

**Tabelle 8.7.13 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Fe(L-N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]-MeOH (orthorhombisch).**

Fe(1)-N(4)#1	2.0637(18)	C(2)-C(3)	1.386(3)
Fe(1)-N(4)	2.0637(17)	C(3)-C(4)	1.377(4)
Fe(1)-N(2)#1	2.1350(14)	C(4)-C(5)	1.381(3)
Fe(1)-N(2)	2.1350(14)	C(5)-C(6)	1.383(3)
Fe(1)-N(3)	2.237(2)	C(6)-C(7)	1.505(3)
Fe(1)-N(1)	2.256(2)	O(1)-O(2)#1	1.299(13)
S(1)-C(8)	1.624(2)	O(1)-O(2)	1.299(13)
N(1)-C(1)	1.474(3)	O(1)-C(9)#1	1.311(7)
N(1)-C(1)#1	1.474(3)	O(1)-C(9)	1.311(7)
N(2)-C(6)	1.337(2)	O(2)-O(2)#1	0.82(4)
N(2)-C(2)	1.341(2)	O(2)-C(9)#1	1.12(2)
N(3)-C(7)	1.475(2)	O(2)-C(9)	1.703(17)
N(3)-C(7)#1	1.475(2)	C(9)-O(2)#1	1.12(2)
N(4)-C(8)	1.156(3)	C(9)-C(9)#1	2.017(14)
C(1)-C(2)	1.505(3)		
N(4)#1-Fe(1)-N(4)	94.86(10)	C(3)-C(2)-C(1)	124.81(19)
N(4)#1-Fe(1)-N(2)#1	171.43(6)	C(2)-C(3)-C(4)	118.9(2)
N(4)-Fe(1)-N(2)#1	93.26(6)	C(3)-C(4)-C(5)	120.05(19)
N(4)#1-Fe(1)-N(2)	93.26(6)	C(6)-C(5)-C(4)	118.5(2)
N(4)-Fe(1)-N(2)	171.43(6)	N(2)-C(6)-C(5)	121.15(18)
N(2)#1-Fe(1)-N(2)	78.51(8)	N(2)-C(6)-C(7)	114.54(16)
N(4)#1-Fe(1)-N(3)	104.27(6)	C(5)-C(6)-C(7)	124.28(19)
N(4)-Fe(1)-N(3)	104.27(6)	N(3)-C(7)-C(6)	111.29(16)
N(2)#1-Fe(1)-N(3)	76.31(6)	N(4)-C(8)-S(1)	178.29(17)
N(2)-Fe(1)-N(3)	76.31(6)	O(2)#1-O(1)-O(2)	37(2)
N(4)#1-Fe(1)-N(1)	99.98(6)	O(2)#1-O(1)-C(9)#1	81.5(10)
N(4)-Fe(1)-N(1)	99.98(6)	O(2)-O(1)-C(9)#1	50.8(10)
N(2)#1-Fe(1)-N(1)	75.85(6)	O(2)#1-O(1)-C(9)	50.8(10)
N(2)-Fe(1)-N(1)	75.85(6)	O(2)-O(1)-C(9)	81.5(10)
N(3)-Fe(1)-N(1)	143.80(8)	C(9)#1-O(1)-C(9)	100.6(7)
C(1)-N(1)-C(1)#1	113.6(2)	O(2)#1-O(2)-C(9)#1	122.4(9)
C(1)-N(1)-Fe(1)	108.83(13)	O(2)#1-O(2)-O(1)	71.7(10)
C(1)#1-N(1)-Fe(1)	108.83(13)	C(9)#1-O(2)-O(1)	65.2(9)
C(6)-N(2)-C(2)	120.67(16)	O(2)#1-O(2)-C(9)	33.7(7)
C(6)-N(2)-Fe(1)	118.58(12)	C(9)#1-O(2)-C(9)	88.7(9)
C(2)-N(2)-Fe(1)	119.11(13)	O(1)-O(2)-C(9)	49.6(6)
C(7)-N(3)-C(7)#1	113.0(2)	O(2)#1-C(9)-O(1)	64.0(8)
C(7)-N(3)-Fe(1)	108.83(12)	O(2)#1-C(9)-O(2)	23.9(13)
C(7)#1-N(3)-Fe(1)	108.83(12)	O(1)-C(9)-O(2)	49.0(7)
C(8)-N(4)-Fe(1)	169.30(16)	O(2)#1-C(9)-C(9)#1	57.6(9)
N(1)-C(1)-C(2)	111.31(17)	O(1)-C(9)-C(9)#1	39.7(3)
N(2)-C(2)-C(3)	120.7(2)	O(2)-C(9)-C(9)#1	33.7(7)
N(2)-C(2)-C(1)	114.50(16)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1  $x, -y+1/2, z$

**Tabelle 8.7.14** Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (orthorhombisch).

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	24(1)	26(1)	25(1)	0	1(1)	0
S(1)	40(1)	36(1)	42(1)	2(1)	2(1)	6(1)
N(1)	24(1)	54(1)	30(1)	0	2(1)	0
N(2)	32(1)	23(1)	26(1)	0(1)	-6(1)	-1(1)
N(3)	29(1)	47(1)	18(1)	0	-1(1)	0
N(4)	37(1)	40(1)	42(1)	5(1)	-2(1)	0(1)
C(1)	42(1)	67(2)	34(1)	19(1)	4(1)	-11(1)
C(2)	42(1)	30(1)	30(1)	9(1)	-7(1)	-8(1)
C(3)	66(2)	40(1)	37(1)	15(1)	-18(1)	-6(1)
C(4)	64(2)	36(1)	53(1)	4(1)	-33(1)	10(1)
C(5)	46(1)	40(1)	51(1)	-11(1)	-19(1)	17(1)
C(6)	36(1)	27(1)	33(1)	-8(1)	-9(1)	7(1)
C(7)	37(1)	57(1)	33(1)	-9(1)	2(1)	18(1)
C(8)	29(1)	34(1)	26(1)	-4(1)	1(1)	-5(1)
O(1)	99(4)	76(3)	83(3)	0	12(3)	0
O(2)	107(12)	180(3)	45(7)	58(12)	18(7)	95(17)
C(9)	92(5)	61(3)	62(4)	-4(3)	19(3)	-6(4)

**Tabelle 8.7.15**

H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (orthorhombisch).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	4670(4)	2500	4871(19)	43
H(3)	-110(5)	2500	7122(16)	37
H(1A)	3121	3225	3839	57
H(1B)	3875	3810	4545	57
H(3A)	411	4198	3611	57
H(4)	-2383	4573	4064	61
H(5)	-3219	4177	5329	55
H(7A)	-863	3811	6791	51
H(7B)	-2499	3221	6509	51

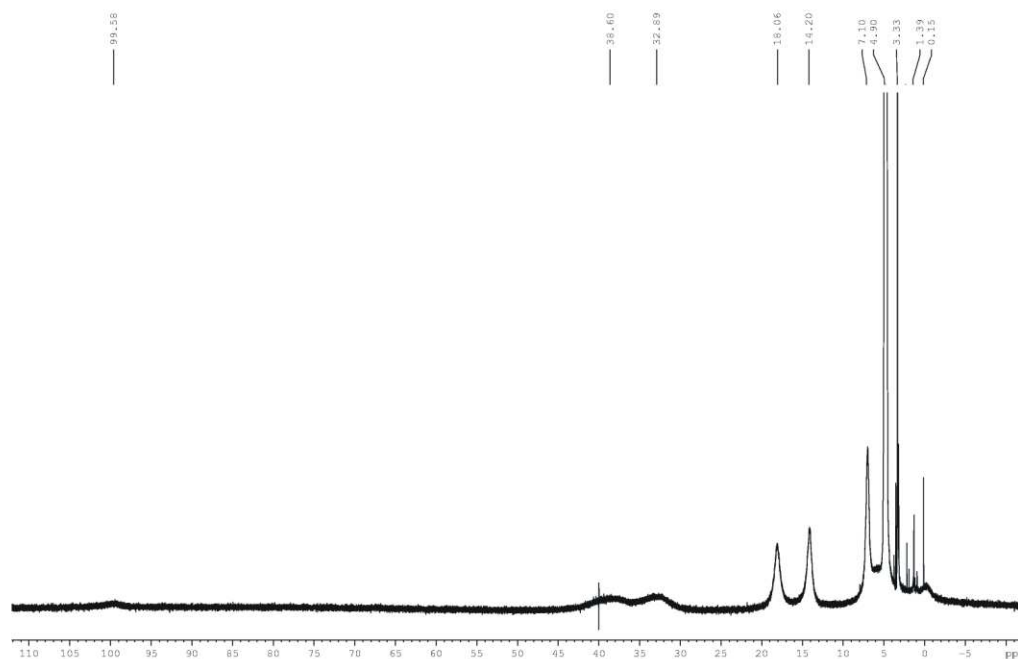


Abbildung 8.7.1: NMR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (1)

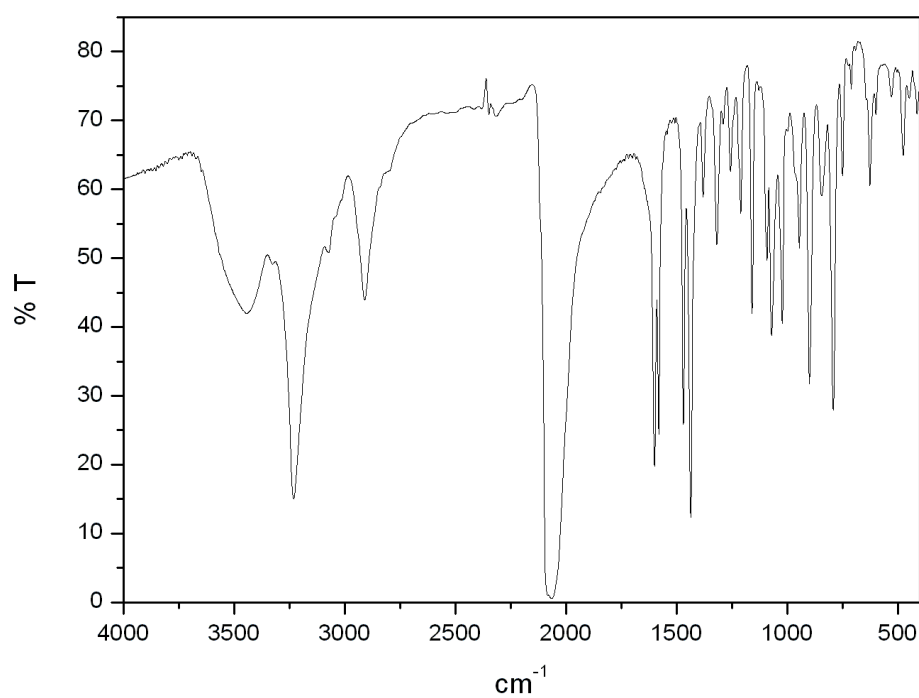


Abbildung 8.7.2: IR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (1)

## 8.8 [Fe(L-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ 0,5 DMF (2)

**Tabelle 8.8.1** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(L-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ 0,5 DMF (2).

Summenformel	C <sub>17,50</sub> H <sub>17,50</sub> FeN <sub>4,50</sub> O <sub>0,50</sub> S <sub>4</sub>	
Molmasse	482.95	
Temperatur	173(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	I2	
Zelldimensionen	$a = 7.6075(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.8042(12)$ Å	$\beta = 92.776(6)^\circ$
	$c = 16.5843(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1991.6(2) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.611 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.192 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.45 x 0.42 x 0.12 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.89 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	10657	
Unabhängige Reflexe	2100 (Rint = 0.1244)	
Absorptionskorrektur	None	
Max. und min. Transmission	0.8702 und 0.6161	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	2100 / 0 / 149	
Endgültige R-Werte [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0683, wR2 = 0.1013	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0797, wR2 = 0.1055	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0565P)^2 + 2.4794P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.056	
Größtes Maximum und Minimum	0.538 und -0.385 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F<sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F<sup>2</sup>) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H oder Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

**Tabelle 8.8.2**

**Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für [Fe(L-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ 0,5 DMF (2).**

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	4531(1)	5000	1630(1)	28(1)
S(1)	6493(1)	5000	2683(1)	42(1)
S(2)	2259(1)	5000	703(1)	32(1)
S(3)	7524(1)	7335(1)	545(1)	42(1)
N(1)	3202(3)	5854(1)	2224(1)	34(1)
N(2)	5786(3)	5904(1)	1105(1)	33(1)
C(1)	5641(5)	5886(3)	3226(2)	66(1)
C(2)	3806(4)	6124(2)	2961(2)	51(1)
C(3)	2801(5)	6624(3)	3437(2)	74(1)
C(4)	1149(5)	6867(3)	3159(2)	76(1)
C(5)	527(4)	6609(3)	2403(2)	59(1)
C(6)	1592(3)	6108(2)	1941(2)	39(1)
C(7)	1051(4)	5879(2)	1091(2)	44(1)
C(8)	6495(3)	6499(2)	863(1)	31(1)
O(1)	13667(12)	5000	4978(5)	87(3)
N(3)	10650(11)	5000	4954(5)	58(2)
C(9)	12280(3)	4611(11)	4821(8)	84(6)
C(10)	9382(19)	4340(7)	4682(9)	115(4)

**Tabelle 8.8.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Fe(L-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ 0,5 DMF (2).**

Fe(1)-N(2)#1	1.948(2)	C(1)-C(2)	1.492(4)
Fe(1)-N(2)	1.948(2)	C(2)-C(3)	1.375(4)
Fe(1)-N(1)	1.977(2)	C(3)-C(4)	1.372(6)
Fe(1)-N(1)#1	1.977(2)	C(4)-C(5)	1.380(5)
Fe(1)-S(1)	2.2416(10)	C(5)-C(6)	1.390(4)
Fe(1)-S(2)	2.2569(9)	C(6)-C(7)	1.493(4)
S(1)-C(1)	1.802(4)	O(1)-C(9)	1.24(2)
S(1)-C(1)#1	1.802(4)	N(3)-N(3)#2	1.008(17)
S(2)-C(7)	1.802(3)	N(3)-C(10)#2	1.207(12)
S(2)-C(7)#1	1.802(3)	N(3)-C(10)#3	1.207(12)
S(3)-C(8)	1.637(2)	N(3)-C(9)#1	1.41(2)
N(1)-C(6)	1.351(3)	N(3)-C(9)	1.41(2)
N(1)-C(2)	1.354(3)	N(3)-C(10)	1.477(12)
N(2)-C(8)	1.164(3)	N(3)-C(10)#1	1.477(12)
N(2)#1-Fe(1)-N(2)	94.42(11)	C(3)-C(4)-C(5)	119.4(3)
N(2)#1-Fe(1)-N(1)	175.67(8)	C(6)-C(5)-C(4)	119.0(3)
N(2)-Fe(1)-N(1)	89.72(9)	N(1)-C(6)-C(5)	121.4(3)
N(2)#1-Fe(1)-N(1)#1	89.72(9)	N(1)-C(6)-C(7)	117.3(2)
N(2)-Fe(1)-N(1)#1	175.67(8)	C(5)-C(6)-C(7)	121.1(2)
N(1)-Fe(1)-N(1)#1	86.11(12)	C(6)-C(7)-S(2)	113.71(18)
N(2)#1-Fe(1)-S(1)	91.48(6)	N(2)-C(8)-S(3)	178.5(2)
N(2)-Fe(1)-S(1)	91.48(6)	N(3)#2-N(3)-C(10)#2	83.1(9)
N(1)-Fe(1)-S(1)	87.12(6)	N(3)#2-N(3)-C(10)#3	83.1(9)
N(1)#1-Fe(1)-S(1)	87.12(6)	C(10)#2-N(3)-C(10)#3	119.8(16)
N(2)#1-Fe(1)-S(2)	94.07(6)	N(3)#2-N(3)-C(9)#1	154.2(8)
N(2)-Fe(1)-S(2)	94.07(6)	C(10)#2-N(3)-C(9)#1	75.0(10)
N(1)-Fe(1)-S(2)	86.91(6)	C(10)#3-N(3)-C(9)#1	119.6(12)
N(1)#1-Fe(1)-S(2)	86.91(6)	N(3)#2-N(3)-C(9)	154.2(8)
S(1)-Fe(1)-S(2)	171.83(4)	C(10)#2-N(3)-C(9)	119.6(12)
C(1)-S(1)-C(1)#1	102.0(3)	C(10)#3-N(3)-C(9)	75.0(10)
C(1)-S(1)-Fe(1)	98.44(11)	C(9)#1-N(3)-C(9)	51.6(16)
C(1)#1-S(1)-Fe(1)	98.44(11)	N(3)#2-N(3)-C(10)	54.2(7)
C(7)-S(2)-C(7)#1	100.9(2)	C(10)#2-N(3)-C(10)	137.3(8)
C(7)-S(2)-Fe(1)	98.24(9)	C(10)#3-N(3)-C(10)	60.8(12)
C(7)#1-S(2)-Fe(1)	98.24(9)	C(9)#1-N(3)-C(10)	145.6(10)
C(6)-N(1)-C(2)	118.8(2)	C(9)-N(3)-C(10)	102.1(10)
C(6)-N(1)-Fe(1)	120.47(16)	N(3)#2-N(3)-C(10)#1	54.2(7)
C(2)-N(1)-Fe(1)	120.35(18)	C(10)#2-N(3)-C(10)#1	60.8(12)
C(8)-N(2)-Fe(1)	172.54(18)	C(10)#3-N(3)-C(10)#1	137.3(8)
C(2)-C(1)-S(1)	113.8(2)	C(9)#1-N(3)-C(10)#1	102.1(10)
N(1)-C(2)-C(3)	121.7(3)	C(9)-N(3)-C(10)#1	145.6(10)
N(1)-C(2)-C(1)	117.3(2)	C(10)-N(3)-C(10)#1	89.9(11)
C(3)-C(2)-C(1)	120.9(3)	O(1)-C(9)-N(3)	119.8(12)
C(2)-C(3)-C(4)	119.6(3)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1  $x, -y+1, z$       #2  $-x+2, -y+1, -z+1$       #3  $-x+2, y, -z+1$

**Tabelle 8.8.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (2).**  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	22(1)	39(1)	24(1)	0	1(1)	0
S(1)	28(1)	60(1)	36(1)	0	-5(1)	0
S(2)	27(1)	45(1)	23(1)	0	2(1)	0
S(3)	31(1)	45(1)	49(1)	5(1)	6(1)	-2(1)
N(1)	29(1)	49(1)	25(1)	-5(1)	4(1)	0(1)
N(2)	28(1)	41(1)	32(1)	-4(1)	3(1)	3(1)
C(1)	51(2)	98(3)	46(2)	-30(2)	-17(2)	12(2)
C(2)	44(1)	78(2)	31(1)	-16(1)	1(1)	7(1)
C(3)	68(2)	114(3)	39(2)	-35(2)	8(2)	16(2)
C(4)	63(2)	112(3)	56(2)	-30(2)	22(2)	25(2)
C(5)	41(2)	83(2)	55(2)	-11(2)	15(1)	18(2)
C(6)	30(1)	52(1)	37(1)	-4(1)	7(1)	7(1)
C(7)	40(1)	51(1)	40(1)	-3(1)	-7(1)	13(1)
C(8)	22(1)	43(1)	27(1)	-3(1)	2(1)	5(1)
O(1)	62(4)	154(9)	45(4)	0	-6(4)	0
N(3)	69(5)	68(5)	36(3)	0	-10(4)	0
C(9)	160(2)	61(8)	31(6)	-14(5)	-11(9)	8(11)
C(10)	124(9)	86(7)	133(10)	-22(7)	-37(8)	-17(6)

**Tabelle 8.8.5**

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (2).**

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5674	5747	3808	79
H(1B)	6419	6380	3155	79
H(3)	3248	6801	3954	88
H(4)	440	7208	3485	92
H(5)	-613	6773	2201	71
H(7A)	1217	6378	742	52
H(7B)	-218	5738	1063	52
H(9)	12315	4052	4611	101
H(10A)	9969	3787	4694	173
H(10B)	8941	4464	4130	173
H(10C)	8397	4329	5041	173



**Tabelle 8.8.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(L-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]-0,5 DMF (2).**

Summenformel	C <sub>17.50</sub> H <sub>17.50</sub> FeN <sub>4.50</sub> O <sub>0.50</sub> S <sub>4</sub>	
Molmasse	482.95	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	I2/m	
Zelldimensionen	$a = 7.8273(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.6770(12)$ Å	$\beta = 92.629(6)^\circ$
	$c = 17.0335(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2088.0(2) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.536 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.137 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.45 x 0.42 x 0.12 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.82 bis 26.72°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	11300	
Unabhängige Reflexe	2151 (Rint = 0.0316)	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0.8756 und 0.6287	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	2151 / 0 / 153	
Endgültige R-Werte [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.1036	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0450, wR2 = 0.1076	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0613P)^2+1.3261P]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.075	
Größtes Maximum und Minimum	0.448 und -0.505 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F<sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F<sup>2</sup>) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Je Formeleinheit befindet sich ½ fehlgeordnetes Lösemittel auf einer speziellen Lage (2/m). Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

**Tabelle 8.8.7**

**Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für [Fe(L-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ 0,5 DMF (2).**

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	4668(1)	5000	1500(1)	46(1)
S(1)	6400(2)	5000	2727(1)	70(1)
S(2)	2078(1)	5000	652(1)	49(1)
S(3)	7560(1)	7456(1)	505(1)	70(1)
N(1)	3111(3)	5889(1)	2180(1)	49(1)
N(2)	5943(3)	6000(2)	1021(1)	62(1)
C(1)	5435(6)	5892(3)	3193(2)	92(1)
C(2)	3652(5)	6126(2)	2908(2)	68(1)
C(3)	2612(7)	6597(3)	3381(2)	103(1)
C(4)	1012(7)	6818(3)	3101(3)	111(2)
C(5)	441(5)	6572(2)	2361(2)	86(1)
C(6)	1546(4)	6114(2)	1905(2)	54(1)
C(7)	1015(4)	5889(2)	1072(2)	64(1)
C(8)	6603(3)	6606(2)	800(1)	50(1)
O(1)	13476(18)	5000	5008(7)	142(4)
N(3)	10523(12)	5000	4935(8)	84(4)
C(9)	11950(7)	5000	4769(17)	250(2)
C(10)	9770(5)	4520(2)	4430(3)	192(18)
C(11)	8740(10)	5000	4550(5)	460(8)

**Tabelle 8.8.8 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Fe(L-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ 0,5 DMF (2).**

Fe(1)-N(2)	2.047(2)	C(2)-C(3)	1.385(5)
Fe(1)-N(2)#1	2.047(2)	C(3)-C(4)	1.364(6)
Fe(1)-N(1)#1	2.214(2)	C(4)-C(5)	1.374(6)
Fe(1)-N(1)	2.214(2)	C(5)-C(6)	1.389(4)
Fe(1)-S(2)	2.4344(9)	C(6)-C(7)	1.501(4)
Fe(1)-S(1)	2.4399(11)	O(1)-C(9)	1.24(5)
S(1)-C(1)#1	1.791(4)	N(3)-N(3)#2	0.86(2)
S(1)-C(1)	1.792(4)	N(3)-C(11)#2	1.02(4)
S(2)-C(7)	1.790(3)	N(3)-C(9)	1.17(6)
S(2)-C(7)#1	1.790(3)	N(3)-C(10)#2	1.35(3)
S(3)-C(8)	1.620(3)	N(3)-C(10)#3	1.35(3)
N(1)-C(2)	1.344(3)	N(3)-C(10)	1.27(3)
N(1)-C(6)	1.338(3)	N(3)-C(10)#1	1.27(3)
N(2)-C(8)	1.153(3)	N(3)-C(11)	1.51(5)
C(1)-C(2)	1.502(5)		
N(2)-Fe(1)-N(2)#1	99.93(14)	N(1)-C(6)-C(7)	118.6(2)
N(2)-Fe(1)-N(1)#1	168.67(8)	C(5)-C(6)-C(7)	119.8(3)
N(2)#1-Fe(1)-N(1)#1	90.94(9)	C(6)-C(7)-S(2)	116.58(18)
N(2)-Fe(1)-N(1)	90.94(9)	N(2)-C(8)-S(3)	178.7(2)
N(2)#1-Fe(1)-N(1)	168.67(8)	N(3)#2-N(3)-C(11)#2	107(7)
N(1)#1-Fe(1)-N(1)	78.05(10)	N(3)#2-N(3)-C(9)	179(3)
N(2)-Fe(1)-S(2)	99.89(7)	C(11)#2-N(3)-C(9)	73(6)
N(2)#1-Fe(1)-S(2)	99.89(7)	N(3)#2-N(3)-C(10)#2	66(2)
N(1)#1-Fe(1)-S(2)	81.22(6)	C(11)#2-N(3)-C(10)#2	55(4)
N(1)-Fe(1)-S(2)	81.22(6)	C(9)-N(3)-C(10)#2	114(2)
N(2)-Fe(1)-S(1)	94.55(7)	N(3)#2-N(3)-C(10)#3	66(2)
N(2)#1-Fe(1)-S(1)	94.55(7)	C(11)#2-N(3)-C(10)#3	55(4)
N(1)#1-Fe(1)-S(1)	81.30(6)	C(9)-N(3)-C(10)#3	114(2)
N(1)-Fe(1)-S(1)	81.30(6)	C(10)#2-N(3)-C(10)#3	67(4)
S(2)-Fe(1)-S(1)	157.43(4)	N(3)#2-N(3)-C(10)	76(2)
C(1)#1-S(1)-C(1)	102.7(3)	C(11)#2-N(3)-C(10)	144(2)
C(1)#1-S(1)-Fe(1)	98.65(12)	C(9)-N(3)-C(10)	105(2)
C(1)-S(1)-Fe(1)	98.65(12)	C(10)#2-N(3)-C(10)	141.9(12)
C(7)-S(2)-C(7)#1	102.3(2)	C(10)#3-N(3)-C(10)	98(4)
C(7)-S(2)-Fe(1)	98.75(10)	N(3)#2-N(3)-C(10)#1	76(2)
C(7)#1-S(2)-Fe(1)	98.75(10)	C(11)#2-N(3)-C(10)#1	144(2)
C(2)-N(1)-C(6)	119.7(2)	C(9)-N(3)-C(10)#1	105(2)
C(2)-N(1)-Fe(1)	119.92(19)	C(10)#2-N(3)-C(10)#1	98(4)
C(6)-N(1)-Fe(1)	119.94(16)	C(10)#3-N(3)-C(10)#1	141.9(12)
C(8)-N(2)-Fe(1)	174.2(2)	C(10)-N(3)-C(10)#1	72(4)
C(2)-C(1)-S(1)	116.9(2)	N(3)#2-N(3)-C(11)	40(4)
N(1)-C(2)-C(3)	121.0(3)	C(11)#2-N(3)-C(11)	147(3)
N(1)-C(2)-C(1)	118.7(3)	C(9)-N(3)-C(11)	140(4)
C(3)-C(2)-C(1)	120.3(3)	C(10)#2-N(3)-C(11)	99(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.2(3)	C(10)#3-N(3)-C(11)	99(3)
C(3)-C(4)-C(5)	120.3(3)	C(10)-N(3)-C(11)	47(3)
C(4)-C(5)-C(6)	118.3(4)	C(10)#1-N(3)-C(11)	47(3)
N(1)-C(6)-C(5)	121.6(3)	O(1)-C(9)-N(3)	147(3)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1  $x, -y+1, z$       #2  $-x+2, -y+1, -z+1$       #3  $-x+2, y, -z+1$

**Tabelle 8.8.9 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (2).**  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	44(1)	44(1)	49(1)	0	-3(1)	0
S(1)	61(1)	76(1)	69(1)	0	-19(1)	0
S(2)	50(1)	58(1)	39(1)	0	1(1)	0
S(3)	68(1)	62(1)	82(1)	6(1)	9(1)	-6(1)
N(1)	56(1)	46(1)	44(1)	-6(1)	3(1)	1(1)
N(2)	60(2)	60(1)	67(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
C(1)	110(3)	91(2)	73(2)	-31(2)	-32(2)	3(2)
C(2)	88(2)	65(2)	51(1)	-16(1)	1(1)	1(2)
C(3)	142(4)	107(3)	60(2)	-36(2)	14(2)	21(3)
C(4)	133(4)	107(3)	96(3)	-29(2)	49(3)	34(3)
C(5)	81(3)	87(2)	92(2)	-10(2)	28(2)	28(2)
C(6)	56(2)	49(1)	58(1)	-2(1)	11(1)	9(1)
C(7)	62(2)	63(2)	67(2)	-1(1)	-9(1)	20(1)
C(8)	46(1)	53(1)	50(1)	-7(1)	3(1)	7(1)
O(1)	137(10)	191(12)	95(7)	0	-12(6)	0
N(3)	102(12)	64(4)	82(7)	0	-30(10)	0
C(9)	290(5)	350(5)	109(18)	0	-90(3)	0
C(10)	150(3)	190(3)	220(4)	-130(3)	-50(3)	-20(2)
C(11)	510(15)	320(8)	500(13)	0	-440(13)	0

**Tabelle 8.8.10**

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (2).**

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5421	5775	3752	111
H(1B)	6163	6386	3128	111
H(3)	2999	6760	3883	123
H(4)	305	7137	3413	133
H(5)	-657	6709	2170	103
H(7A)	1197	6385	746	77
H(7B)	-203	5773	1049	77
H(9)	11951	5000	4223	303
H(10A)	8616	4428	4567	288
H(10B)	10364	3988	4404	288
H(10C)	9775	4795	3921	288
H(11A)	8173	5521	4678	687
H(11B)	8113	4524	4742	687
H(11C)	8818	4956	3992	687

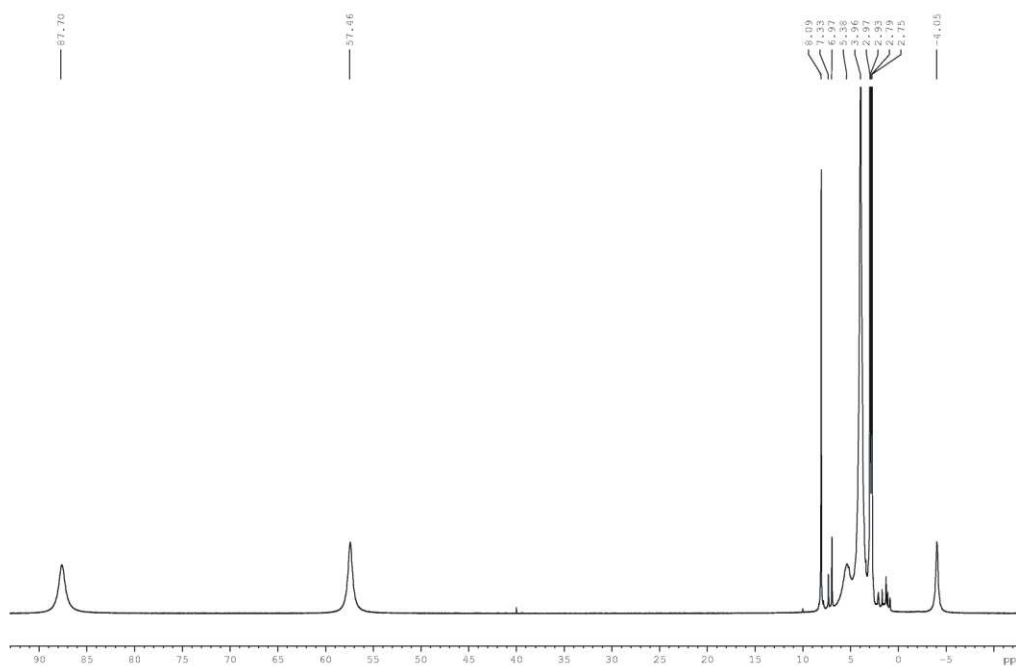


Abbildung 8.8.1: NMR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (2)

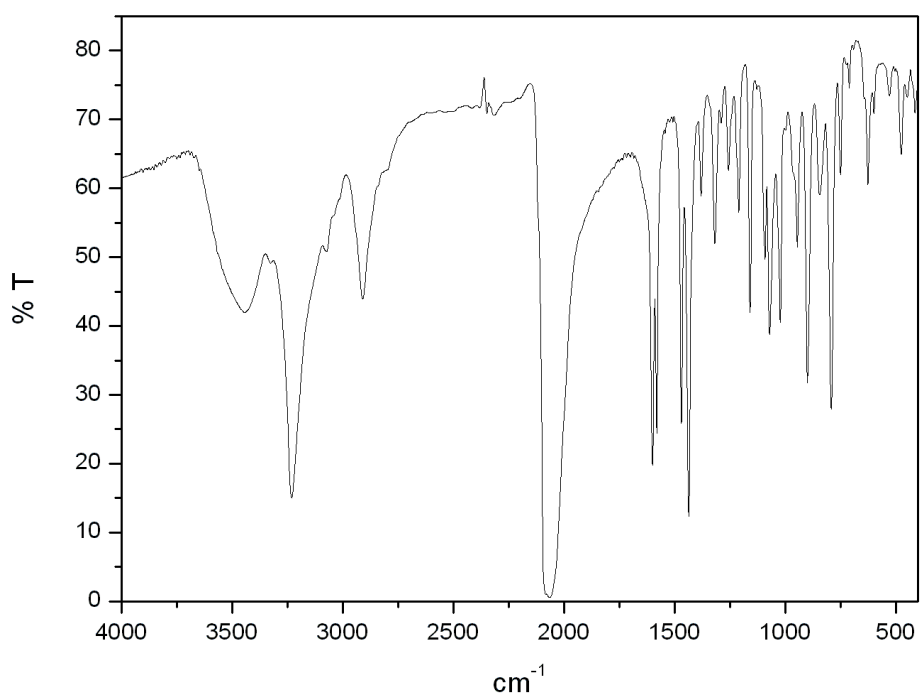


Abbildung 8.8.2: IR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_2\text{S}_2)(\text{NCS})_2] \cdot 0,5 \text{ DMF}$  (2)

## 8.9 [Fe(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(CN)<sub>2</sub>]·MeCN (3)

**Tabelle 8.9.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(CN)<sub>2</sub>]·MeCN (3).**

Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>35</sub> FeN <sub>7</sub>	
Molmasse	501.46	
Temperatur	150(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Omega$ -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zelldimensionen	$a = 10.3927(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.7153(6)$ Å	$\beta = 90.466(3)^\circ$
	$c = 40.7253(13)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	7497.7(4) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	12	
Berechnete Dichte	1.333 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.632 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.36 x 0.10 x 0.09 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.35 bis 27.50°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	76869	
Unabhängige Reflexe	17160 (Rint = 0.1012)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.9453 und 0.8045	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	17160 / 0 / 940	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0477, wR2 = 0.0732	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1209, wR2 = 0.0912	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0280P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.951	
Größtes Maximum und Minimum	0.343 und -0.484 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Drei unabhängige Moleküle!. Keine höhere Symmetrie vorhanden! Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

**Tabelle 8.9.2**

**Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]\cdot\text{MeCN}$  (3).**

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	2479(1)	3585(1)	9353(1)	13(1)
N(1)	2336(2)	2498(1)	9108(1)	14(1)
N(2)	3918(2)	3699(1)	9065(1)	15(1)
N(3)	2723(2)	4802(1)	9358(1)	14(1)
N(4)	1301(2)	3817(1)	9002(1)	14(1)
N(5)	4365(2)	3309(2)	9933(1)	25(1)
N(6)	186(2)	3298(1)	9817(1)	22(1)
C(1)	3130(3)	2587(2)	8801(1)	16(1)
C(2)	4155(3)	3173(2)	8836(1)	13(1)
C(3)	5235(3)	3226(2)	8638(1)	22(1)
C(4)	6028(3)	3851(2)	8674(1)	23(1)
C(5)	5725(3)	4412(2)	8898(1)	22(1)
C(6)	4665(3)	4318(2)	9093(1)	16(1)
C(7)	4160(3)	4877(2)	9341(1)	18(1)
C(8)	2183(3)	5059(2)	9028(1)	19(1)
C(9)	1193(3)	4522(2)	8891(1)	16(1)
C(10)	306(3)	4705(2)	8650(1)	21(1)
C(11)	-431(3)	4131(2)	8514(1)	24(1)
C(12)	-281(3)	3397(2)	8623(1)	21(1)
C(13)	602(3)	3251(2)	8871(1)	16(1)
C(14)	940(2)	2488(2)	9005(1)	17(1)
C(15)	2710(3)	1754(2)	9280(1)	17(1)
C(16)	4172(3)	1769(2)	9341(1)	22(1)
C(17)	2036(3)	1698(2)	9610(1)	21(1)
C(18)	2340(3)	1063(2)	9070(1)	24(1)
C(19)	2165(3)	5305(2)	9632(1)	18(1)
C(20)	702(3)	5293(2)	9601(1)	20(1)
C(21)	2650(3)	6122(2)	9611(1)	24(1)
C(22)	2543(3)	4983(2)	9968(1)	21(1)
C(23)	3648(3)	3395(2)	9717(1)	17(1)
C(24)	1047(3)	3425(2)	9647(1)	16(1)
Fe(2)	2543(1)	3614(1)	6019(1)	13(1)
N(7)	2561(2)	4837(1)	6009(1)	14(1)
N(8)	3874(2)	3726(1)	5702(1)	14(1)
N(9)	2526(2)	2502(1)	5793(1)	13(1)
N(10)	1249(2)	3808(1)	5695(1)	14(1)
N(11)	4609(2)	3245(1)	6549(1)	23(1)
N(12)	383(2)	3530(1)	6535(1)	23(1)
C(25)	3269(3)	5030(2)	5696(1)	18(1)
C(26)	4179(3)	4423(2)	5593(1)	17(1)
C(27)	5192(3)	4517(2)	5376(1)	25(1)
C(28)	5820(3)	3881(2)	5258(1)	28(1)
C(29)	5449(3)	3172(2)	5358(1)	23(1)
C(30)	4481(3)	3106(2)	5588(1)	16(1)
C(31)	3935(3)	2384(2)	5718(1)	18(1)
C(32)	1844(3)	2622(2)	5466(1)	16(1)
C(33)	948(3)	3280(2)	5468(1)	15(1)
C(34)	-33(3)	3395(2)	5241(1)	18(1)
C(35)	-648(3)	4090(2)	5237(1)	24(1)
C(36)	-295(3)	4646(2)	5462(1)	22(1)
C(37)	649(3)	4483(2)	5692(1)	16(1)
C(38)	1169(3)	5019(2)	5948(1)	17(1)
C(39)	3111(3)	5316(2)	6295(1)	16(1)
C(40)	4571(3)	5220(2)	6303(1)	21(1)
C(41)	2774(3)	6157(2)	6256(1)	25(1)
C(42)	2573(3)	5036(2)	6620(1)	22(1)
C(43)	1967(3)	1801(2)	5960(1)	17(1)
C(44)	509(3)	1905(2)	5985(1)	22(1)
C(45)	2274(3)	1079(2)	5773(1)	23(1)
C(46)	2517(3)	1739(2)	6309(1)	25(1)
C(47)	3820(3)	3386(2)	6354(1)	16(1)

C(48)	1210(3)	3540(2)	6344(1)	17(1)
Fe(3)	2428(1)	3517(1)	2671(1)	13(1)
N(13)	2094(2)	4724(1)	2657(1)	15(1)
N(14)	3582(2)	3753(1)	2321(1)	15(1)
N(15)	2663(2)	2411(1)	2445(1)	14(1)
N(16)	983(2)	3575(1)	2376(1)	14(1)
N(17)	4769(2)	3332(1)	3139(1)	23(1)
N(18)	558(2)	3249(2)	3248(1)	24(1)
C(49)	2604(3)	4972(2)	2327(1)	17(1)
C(50)	3651(3)	4464(2)	2206(1)	16(1)
C(51)	4547(3)	4656(2)	1972(1)	23(1)
C(52)	5337(3)	4098(2)	1846(1)	23(1)
C(53)	5214(3)	3356(2)	1954(1)	20(1)
C(54)	4338(3)	3206(2)	2198(1)	16(1)
C(55)	4054(3)	2439(2)	2339(1)	15(1)
C(56)	1852(3)	2451(2)	2135(1)	16(1)
C(57)	787(3)	3020(2)	2155(1)	15(1)
C(58)	-265(3)	3046(2)	1943(1)	21(1)
C(59)	-1086(3)	3661(2)	1958(1)	24(1)
C(60)	-838(3)	4241(2)	2176(1)	22(1)
C(61)	202(3)	4179(2)	2389(1)	17(1)
C(62)	649(3)	4757(2)	2635(1)	18(1)
C(63)	2607(3)	5263(2)	2922(1)	17(1)
C(64)	2280(3)	4951(2)	3263(1)	20(1)
C(65)	2039(3)	6063(2)	2892(1)	24(1)
C(66)	4071(3)	5313(2)	2891(1)	21(1)
C(67)	2370(3)	1675(2)	2626(1)	17(1)
C(68)	923(3)	1654(2)	2700(1)	24(1)
C(69)	2720(3)	982(2)	2418(1)	24(1)
C(70)	3112(3)	1649(2)	2950(1)	25(1)
C(71)	3885(3)	3418(2)	2967(1)	16(1)
C(72)	1273(3)	3327(2)	3035(1)	15(1)
N(19)	7118(3)	1842(2)	6255(1)	44(1)
C(73)	7493(3)	3257(2)	6131(1)	39(1)
C(74)	7275(3)	2462(2)	6201(1)	30(1)
N(20)	7281(3)	1726(2)	2982(1)	49(1)
C(75)	7668(3)	3103(2)	2807(1)	38(1)
C(76)	7454(3)	2328(2)	2905(1)	28(1)
N(21)	2147(3)	6683(2)	5396(1)	45(1)
C(77)	2734(3)	8077(2)	5519(1)	39(1)
C(78)	2402(3)	7294(2)	5447(1)	30(1)

---



**Tabelle 8.9.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(CN)<sub>2</sub>]-MeCN (3).**

Fe(1)-N(2)	1.917(2)	C(22)-H(22C)	0.9800
Fe(1)-N(4)	1.917(2)	Fe(2)-N(8)	1.910(2)
Fe(1)-C(23)	1.939(3)	Fe(2)-N(10)	1.908(2)
Fe(1)-C(24)	1.939(3)	Fe(2)-C(48)	1.929(3)
Fe(1)-N(3)	2.170(2)	Fe(2)-C(47)	1.937(3)
Fe(1)-N(1)	2.173(2)	Fe(2)-N(7)	2.168(2)
N(1)-C(14)	1.508(3)	Fe(2)-N(9)	2.173(2)
N(1)-C(1)	1.511(3)	N(7)-C(38)	1.500(3)
N(1)-C(15)	1.541(3)	N(7)-C(25)	1.515(3)
N(2)-C(6)	1.348(3)	N(7)-C(39)	1.547(3)
N(2)-C(2)	1.343(3)	N(8)-C(26)	1.350(4)
N(3)-C(7)	1.501(3)	N(8)-C(30)	1.349(4)
N(3)-C(8)	1.522(3)	N(9)-C(31)	1.513(3)
N(3)-C(19)	1.545(3)	N(9)-C(32)	1.519(3)
N(4)-C(9)	1.333(3)	N(9)-C(43)	1.534(3)
N(4)-C(13)	1.346(3)	N(10)-C(33)	1.350(3)
N(5)-C(23)	1.158(3)	N(10)-C(37)	1.348(3)
N(6)-C(24)	1.158(4)	N(11)-C(47)	1.163(3)
C(1)-C(2)	1.494(4)	N(12)-C(48)	1.163(4)
C(1)-H(1A)	0.9900	C(25)-C(26)	1.496(4)
C(1)-H(1B)	0.9900	C(25)-H(25A)	0.9900
C(2)-C(3)	1.391(4)	C(25)-H(25B)	0.9900
C(3)-C(4)	1.388(4)	C(26)-C(27)	1.391(4)
C(3)-H(3)	0.9500	C(27)-C(28)	1.389(4)
C(4)-C(5)	1.385(4)	C(27)-H(27)	0.9500
C(4)-H(4)	0.9500	C(28)-C(29)	1.377(4)
C(5)-C(6)	1.374(4)	C(28)-H(28)	0.9500
C(5)-H(5)	0.9500	C(29)-C(30)	1.386(4)
C(6)-C(7)	1.512(4)	C(29)-H(29)	0.9500
C(7)-H(7A)	0.9900	C(30)-C(31)	1.498(4)
C(7)-H(7B)	0.9900	C(31)-H(31A)	0.9900
C(8)-C(9)	1.504(4)	C(31)-H(31B)	0.9900
C(8)-H(8A)	0.9900	C(32)-C(33)	1.491(4)
C(8)-H(8B)	0.9900	C(32)-H(32A)	0.9900
C(9)-C(10)	1.382(3)	C(32)-H(32B)	0.9900
C(10)-C(11)	1.384(4)	C(33)-C(34)	1.385(4)
C(10)-H(10)	0.9500	C(34)-C(35)	1.386(4)
C(11)-C(12)	1.381(4)	C(34)-H(34)	0.9500
C(11)-H(11)	0.9500	C(35)-C(36)	1.394(4)
C(12)-C(13)	1.384(4)	C(35)-H(35)	0.9500
C(12)-H(12)	0.9500	C(36)-C(37)	1.380(4)
C(13)-C(14)	1.498(4)	C(36)-H(36)	0.9500
C(14)-H(14A)	0.9900	C(37)-C(38)	1.508(4)
C(14)-H(14B)	0.9900	C(38)-H(38A)	0.9900
C(15)-C(17)	1.524(4)	C(38)-H(38B)	0.9900
C(15)-C(16)	1.538(4)	C(39)-C(42)	1.525(4)
C(15)-C(18)	1.541(4)	C(39)-C(40)	1.527(4)
C(16)-H(16A)	0.9800	C(39)-C(41)	1.540(4)
C(16)-H(16B)	0.9800	C(40)-H(40A)	0.9800
C(16)-H(16C)	0.9800	C(40)-H(40B)	0.9800
C(17)-H(17A)	0.9800	C(40)-H(40C)	0.9800
C(17)-H(17B)	0.9800	C(41)-H(41A)	0.9800
C(17)-H(17C)	0.9800	C(41)-H(41B)	0.9800
C(18)-H(18A)	0.9800	C(41)-H(41C)	0.9800
C(18)-H(18B)	0.9800	C(42)-H(42A)	0.9800
C(18)-H(18C)	0.9800	C(42)-H(42B)	0.9800
C(19)-C(20)	1.526(4)	C(42)-H(42C)	0.9800
C(19)-C(22)	1.529(4)	C(43)-C(44)	1.530(4)
C(19)-C(21)	1.535(4)	C(43)-C(46)	1.530(4)
C(20)-H(20A)	0.9800	C(43)-C(45)	1.523(4)
C(20)-H(20B)	0.9800	C(44)-H(44A)	0.9800
C(20)-H(20C)	0.9800	C(44)-H(44B)	0.9800
C(21)-H(21A)	0.9800	C(44)-H(44C)	0.9800
C(21)-H(21B)	0.9800	C(45)-H(45A)	0.9800
C(21)-H(21C)	0.9800	C(45)-H(45B)	0.9800
C(22)-H(22A)	0.9800	C(45)-H(45C)	0.9800
C(22)-H(22B)	0.9800	C(46)-H(46A)	0.9800

C(46)-H(46B)	0.9800	C(61)-C(62)	1.503(4)
C(46)-H(46C)	0.9800	C(62)-H(62A)	0.9900
Fe(3)-N(16)	1.919(2)	C(62)-H(62B)	0.9900
Fe(3)-N(14)	1.915(2)	C(63)-C(64)	1.533(4)
Fe(3)-C(71)	1.935(3)	C(63)-C(66)	1.531(4)
Fe(3)-C(72)	1.946(3)	C(63)-C(65)	1.539(4)
Fe(3)-N(13)	2.168(2)	C(64)-H(64A)	0.9800
Fe(3)-N(15)	2.180(2)	C(64)-H(64B)	0.9800
N(13)-C(62)	1.505(3)	C(64)-H(64C)	0.9800
N(13)-C(49)	1.517(3)	C(65)-H(65A)	0.9800
N(13)-C(63)	1.532(3)	C(65)-H(65B)	0.9800
N(14)-C(54)	1.349(4)	C(65)-H(65C)	0.9800
N(14)-C(50)	1.347(4)	C(66)-H(66A)	0.9800
N(15)-C(56)	1.515(3)	C(66)-H(66B)	0.9800
N(15)-C(55)	1.512(3)	C(66)-H(66C)	0.9800
N(15)-C(67)	1.530(4)	C(67)-C(70)	1.523(4)
N(16)-C(61)	1.344(3)	C(67)-C(68)	1.536(4)
N(16)-C(57)	1.348(3)	C(67)-C(69)	1.538(4)
N(17)-C(71)	1.161(3)	C(68)-H(68A)	0.9800
N(18)-C(72)	1.153(3)	C(68)-H(68B)	0.9800
C(49)-C(50)	1.498(4)	C(68)-H(68C)	0.9800
C(49)-H(49A)	0.9900	C(69)-H(69A)	0.9800
C(49)-H(49B)	0.9900	C(69)-H(69B)	0.9800
C(50)-C(51)	1.380(4)	C(69)-H(69C)	0.9800
C(51)-C(52)	1.387(4)	C(70)-H(70A)	0.9800
C(51)-H(51)	0.9500	C(70)-H(70B)	0.9800
C(52)-C(53)	1.392(4)	C(70)-H(70C)	0.9800
C(52)-H(52)	0.9500	N(19)-C(74)	1.133(4)
C(53)-C(54)	1.377(4)	C(73)-C(74)	1.456(5)
C(53)-H(53)	0.9500	C(73)-H(73A)	0.9800
C(54)-C(55)	1.506(4)	C(73)-H(73B)	0.9800
C(55)-H(55A)	0.9900	C(73)-H(73C)	0.9800
C(55)-H(55B)	0.9900	N(20)-C(76)	1.127(4)
C(56)-C(57)	1.499(4)	C(75)-C(76)	1.448(5)
C(56)-H(56A)	0.9900	C(75)-H(75A)	0.9800
C(56)-H(56B)	0.9900	C(75)-H(75B)	0.9800
C(57)-C(58)	1.388(4)	C(75)-H(75C)	0.9800
C(58)-C(59)	1.385(4)	N(21)-C(78)	1.134(4)
C(58)-H(58)	0.9500	C(77)-C(78)	1.458(5)
C(59)-C(60)	1.379(4)	C(77)-H(77A)	0.9800
C(59)-H(59)	0.9500	C(77)-H(77B)	0.9800
C(60)-C(61)	1.386(4)	C(77)-H(77C)	0.9800
C(60)-H(60)	0.9500		
N(2)-Fe(1)-N(4)	91.12(9)	C(7)-N(3)-Fe(1)	101.76(16)
N(2)-Fe(1)-C(23)	89.86(11)	C(8)-N(3)-Fe(1)	104.21(15)
N(4)-Fe(1)-C(23)	177.32(11)	C(19)-N(3)-Fe(1)	122.46(17)
N(2)-Fe(1)-C(24)	177.51(11)	C(9)-N(4)-C(13)	121.3(2)
N(4)-Fe(1)-C(24)	90.18(10)	C(9)-N(4)-Fe(1)	120.31(18)
C(23)-Fe(1)-C(24)	88.93(12)	C(13)-N(4)-Fe(1)	118.40(19)
N(2)-Fe(1)-N(3)	79.05(10)	C(2)-C(1)-N(1)	112.7(2)
N(4)-Fe(1)-N(3)	82.47(9)	C(2)-C(1)-H(1A)	109.0
C(23)-Fe(1)-N(3)	95.28(10)	N(1)-C(1)-H(1A)	109.0
C(24)-Fe(1)-N(3)	103.23(11)	C(2)-C(1)-H(1B)	109.0
N(2)-Fe(1)-N(1)	82.18(9)	N(1)-C(1)-H(1B)	109.0
N(4)-Fe(1)-N(1)	78.92(9)	H(1A)-C(1)-H(1B)	107.8
C(23)-Fe(1)-N(1)	103.69(10)	N(2)-C(2)-C(3)	120.7(3)
C(24)-Fe(1)-N(1)	95.99(11)	N(2)-C(2)-C(1)	114.5(2)
N(3)-Fe(1)-N(1)	153.19(9)	C(3)-C(2)-C(1)	124.6(3)
C(14)-N(1)-C(1)	107.55(19)	C(2)-C(3)-C(4)	118.2(3)
C(14)-N(1)-C(15)	110.8(2)	C(2)-C(3)-H(3)	120.9
C(1)-N(1)-C(15)	109.1(2)	C(4)-C(3)-H(3)	120.9
C(14)-N(1)-Fe(1)	101.51(16)	C(5)-C(4)-C(3)	120.3(3)
C(1)-N(1)-Fe(1)	104.57(16)	C(5)-C(4)-H(4)	119.9
C(15)-N(1)-Fe(1)	122.24(16)	C(3)-C(4)-H(4)	119.9
C(6)-N(2)-C(2)	120.9(2)	C(6)-C(5)-C(4)	118.8(3)
C(6)-N(2)-Fe(1)	119.12(19)	C(6)-C(5)-H(5)	120.6
C(2)-N(2)-Fe(1)	119.96(19)	C(4)-C(5)-H(5)	120.6
C(7)-N(3)-C(8)	107.0(2)	N(2)-C(6)-C(5)	120.9(3)
C(7)-N(3)-C(19)	111.2(2)	N(2)-C(6)-C(7)	112.7(2)
C(8)-N(3)-C(19)	109.1(2)	C(5)-C(6)-C(7)	126.4(3)

N(3)-C(7)-C(6)	108.9(2)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
N(3)-C(7)-H(7A)	109.9	C(19)-C(21)-H(21C)	109.5
C(6)-C(7)-H(7A)	109.9	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
N(3)-C(7)-H(7B)	109.9	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(6)-C(7)-H(7B)	109.9	C(19)-C(22)-H(22A)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.3	C(19)-C(22)-H(22B)	109.5
C(9)-C(8)-N(3)	112.6(2)	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(9)-C(8)-H(8A)	109.1	C(19)-C(22)-H(22C)	109.5
N(3)-C(8)-H(8A)	109.1	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
C(9)-C(8)-H(8B)	109.1	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
N(3)-C(8)-H(8B)	109.1	N(5)-C(23)-Fe(1)	177.4(3)
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.8	N(6)-C(24)-Fe(1)	177.0(3)
N(4)-C(9)-C(10)	121.0(3)	N(8)-Fe(2)-N(10)	91.36(10)
N(4)-C(9)-C(8)	114.3(2)	N(8)-Fe(2)-C(48)	177.81(12)
C(10)-C(9)-C(8)	124.5(3)	N(10)-Fe(2)-C(48)	88.92(11)
C(11)-C(10)-C(9)	118.4(3)	N(8)-Fe(2)-C(47)	90.08(11)
C(11)-C(10)-H(10)	120.8	N(10)-Fe(2)-C(47)	177.94(11)
C(9)-C(10)-H(10)	120.8	C(48)-Fe(2)-C(47)	89.69(12)
C(10)-C(11)-C(12)	120.2(3)	N(8)-Fe(2)-N(7)	82.91(10)
C(10)-C(11)-H(11)	119.9	N(10)-Fe(2)-N(7)	79.16(9)
C(12)-C(11)-H(11)	119.9	C(48)-Fe(2)-N(7)	95.01(11)
C(11)-C(12)-C(13)	118.8(3)	C(47)-Fe(2)-N(7)	102.48(10)
C(11)-C(12)-H(12)	120.6	N(8)-Fe(2)-N(9)	79.11(10)
C(13)-C(12)-H(12)	120.6	N(10)-Fe(2)-N(9)	82.37(9)
N(4)-C(13)-C(12)	120.3(3)	C(48)-Fe(2)-N(9)	103.08(11)
N(4)-C(13)-C(14)	113.8(2)	C(47)-Fe(2)-N(9)	96.47(10)
C(12)-C(13)-C(14)	125.9(3)	N(7)-Fe(2)-N(9)	153.81(9)
C(13)-C(14)-N(1)	108.3(2)	C(38)-N(7)-C(25)	106.8(2)
C(13)-C(14)-H(14A)	110.0	C(38)-N(7)-C(39)	110.8(2)
N(1)-C(14)-H(14A)	110.0	C(25)-N(7)-C(39)	109.3(2)
C(13)-C(14)-H(14B)	110.0	C(38)-N(7)-Fe(2)	102.07(16)
N(1)-C(14)-H(14B)	110.0	C(25)-N(7)-Fe(2)	104.27(16)
H(14A)-C(14)-H(14B)	108.4	C(39)-N(7)-Fe(2)	122.42(16)
C(17)-C(15)-C(16)	108.6(2)	C(26)-N(8)-C(30)	121.2(3)
C(17)-C(15)-C(18)	108.9(2)	C(26)-N(8)-Fe(2)	119.3(2)
C(16)-C(15)-C(18)	110.2(2)	C(30)-N(8)-Fe(2)	119.4(2)
C(17)-C(15)-N(1)	109.9(2)	C(31)-N(9)-C(32)	106.8(2)
C(16)-C(15)-N(1)	107.7(2)	C(31)-N(9)-C(43)	110.4(2)
C(18)-C(15)-N(1)	111.5(2)	C(32)-N(9)-C(43)	109.1(2)
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5	C(31)-N(9)-Fe(2)	101.91(16)
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5	C(32)-N(9)-Fe(2)	104.30(16)
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	C(43)-N(9)-Fe(2)	123.17(17)
C(15)-C(16)-H(16C)	109.5	C(33)-N(10)-C(37)	120.3(2)
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(33)-N(10)-Fe(2)	120.43(19)
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	C(37)-N(10)-Fe(2)	119.29(18)
C(15)-C(17)-H(17A)	109.5	C(26)-C(25)-N(7)	112.7(2)
C(15)-C(17)-H(17B)	109.5	C(26)-C(25)-H(25A)	109.1
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	N(7)-C(25)-H(25A)	109.1
C(15)-C(17)-H(17C)	109.5	C(26)-C(25)-H(25B)	109.1
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	N(7)-C(25)-H(25B)	109.1
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	107.8
C(15)-C(18)-H(18A)	109.5	N(8)-C(26)-C(27)	120.0(3)
C(15)-C(18)-H(18B)	109.5	N(8)-C(26)-C(25)	114.5(3)
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(27)-C(26)-C(25)	125.2(3)
C(15)-C(18)-H(18C)	109.5	C(28)-C(27)-C(26)	118.9(3)
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	C(28)-C(27)-H(27)	120.6
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(26)-C(27)-H(27)	120.6
C(20)-C(19)-C(22)	108.6(2)	C(27)-C(28)-C(29)	120.2(3)
C(20)-C(19)-C(21)	109.7(2)	C(27)-C(28)-H(28)	119.9
C(22)-C(19)-C(21)	108.6(2)	C(29)-C(28)-H(28)	119.9
C(20)-C(19)-N(3)	108.0(2)	C(30)-C(29)-C(28)	118.9(3)
C(22)-C(19)-N(3)	109.5(2)	C(30)-C(29)-H(29)	120.6
C(21)-C(19)-N(3)	112.3(2)	C(28)-C(29)-H(29)	120.6
C(19)-C(20)-H(20A)	109.5	N(8)-C(30)-C(29)	120.6(3)
C(19)-C(20)-H(20B)	109.5	N(8)-C(30)-C(31)	113.2(3)
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5	C(29)-C(30)-C(31)	126.1(3)
C(19)-C(20)-H(20C)	109.5	C(30)-C(31)-N(9)	108.8(2)
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5	C(30)-C(31)-H(31A)	109.9
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5	N(9)-C(31)-H(31A)	109.9
C(19)-C(21)-H(21A)	109.5	C(30)-C(31)-H(31B)	109.9
C(19)-C(21)-H(21B)	109.5	N(9)-C(31)-H(31B)	109.9

H(31A)-C(31)-H(31B)	108.3	C(43)-C(46)-H(46B)	109.5
C(33)-C(32)-N(9)	113.0(2)	H(46A)-C(46)-H(46B)	109.5
C(33)-C(32)-H(32A)	109.0	C(43)-C(46)-H(46C)	109.5
N(9)-C(32)-H(32A)	109.0	H(46A)-C(46)-H(46C)	109.5
C(33)-C(32)-H(32B)	109.0	H(46B)-C(46)-H(46C)	109.5
N(9)-C(32)-H(32B)	109.0	N(11)-C(47)-Fe(2)	178.3(3)
H(32A)-C(32)-H(32B)	107.8	N(12)-C(48)-Fe(2)	176.5(3)
N(10)-C(33)-C(34)	121.3(3)	N(16)-Fe(3)-N(14)	90.84(9)
N(10)-C(33)-C(32)	113.9(2)	N(16)-Fe(3)-C(71)	177.91(11)
C(34)-C(33)-C(32)	124.6(3)	N(14)-Fe(3)-C(71)	89.49(11)
C(33)-C(34)-C(35)	118.4(3)	N(16)-Fe(3)-C(72)	90.13(10)
C(33)-C(34)-H(34)	120.8	N(14)-Fe(3)-C(72)	177.05(11)
C(35)-C(34)-H(34)	120.8	C(71)-Fe(3)-C(72)	89.64(11)
C(34)-C(35)-C(36)	120.0(3)	N(16)-Fe(3)-N(13)	78.85(9)
C(34)-C(35)-H(35)	120.0	N(14)-Fe(3)-N(13)	82.33(10)
C(36)-C(35)-H(35)	120.0	C(71)-Fe(3)-N(13)	103.24(10)
C(37)-C(36)-C(35)	118.7(3)	C(72)-Fe(3)-N(13)	95.12(10)
C(37)-C(36)-H(36)	120.6	N(16)-Fe(3)-N(15)	82.74(9)
C(35)-C(36)-H(36)	120.6	N(14)-Fe(3)-N(15)	79.06(10)
N(10)-C(37)-C(36)	121.2(3)	C(71)-Fe(3)-N(15)	95.30(10)
N(10)-C(37)-C(38)	112.9(2)	C(72)-Fe(3)-N(15)	103.83(11)
C(36)-C(37)-C(38)	125.9(3)	N(13)-Fe(3)-N(15)	153.52(8)
N(7)-C(38)-C(37)	108.6(2)	C(62)-N(13)-C(49)	106.9(2)
N(7)-C(38)-H(38A)	110.0	C(62)-N(13)-C(63)	111.1(2)
C(37)-C(38)-H(38A)	110.0	C(49)-N(13)-C(63)	108.8(2)
N(7)-C(38)-H(38B)	110.0	C(62)-N(13)-Fe(3)	101.52(16)
C(37)-C(38)-H(38B)	110.0	C(49)-N(13)-Fe(3)	104.51(16)
H(38A)-C(38)-H(38B)	108.4	C(63)-N(13)-Fe(3)	122.82(16)
C(42)-C(39)-C(40)	108.4(2)	C(54)-N(14)-C(50)	120.6(3)
C(42)-C(39)-C(41)	108.5(2)	C(54)-N(14)-Fe(3)	119.4(2)
C(40)-C(39)-C(41)	109.6(2)	C(50)-N(14)-Fe(3)	120.0(2)
C(42)-C(39)-N(7)	110.0(2)	C(56)-N(15)-C(55)	106.8(2)
C(40)-C(39)-N(7)	108.4(2)	C(56)-N(15)-C(67)	109.4(2)
C(41)-C(39)-N(7)	111.8(2)	C(55)-N(15)-C(67)	111.1(2)
C(39)-C(40)-H(40A)	109.5	C(56)-N(15)-Fe(3)	104.25(16)
C(39)-C(40)-H(40B)	109.5	C(55)-N(15)-Fe(3)	101.53(16)
H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5	C(67)-N(15)-Fe(3)	122.56(17)
C(39)-C(40)-H(40C)	109.5	C(61)-N(16)-C(57)	121.4(2)
H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5	C(61)-N(16)-Fe(3)	119.12(18)
H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5	C(57)-N(16)-Fe(3)	119.49(19)
C(39)-C(41)-H(41A)	109.5	C(50)-C(49)-N(13)	112.2(2)
C(39)-C(41)-H(41B)	109.5	C(50)-C(49)-H(49A)	109.2
H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5	N(13)-C(49)-H(49A)	109.2
C(39)-C(41)-H(41C)	109.5	C(50)-C(49)-H(49B)	109.2
H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5	N(13)-C(49)-H(49B)	109.2
H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5	H(49A)-C(49)-H(49B)	107.9
C(39)-C(42)-H(42A)	109.5	N(14)-C(50)-C(51)	120.6(3)
C(39)-C(42)-H(42B)	109.5	N(14)-C(50)-C(49)	113.9(2)
H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5	C(51)-C(50)-C(49)	125.1(3)
C(39)-C(42)-H(42C)	109.5	C(50)-C(51)-C(52)	119.0(3)
H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5	C(50)-C(51)-H(51)	120.5
H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5	C(52)-C(51)-H(51)	120.5
C(44)-C(43)-C(46)	108.1(2)	C(51)-C(52)-C(53)	120.0(3)
C(44)-C(43)-C(45)	110.2(2)	C(51)-C(52)-H(52)	120.0
C(46)-C(43)-C(45)	109.0(2)	C(53)-C(52)-H(52)	120.0
C(44)-C(43)-N(9)	108.1(2)	C(54)-C(53)-C(52)	118.2(3)
C(46)-C(43)-N(9)	109.3(2)	C(54)-C(53)-H(53)	120.9
C(45)-C(43)-N(9)	112.1(2)	C(52)-C(53)-H(53)	120.9
C(43)-C(44)-H(44A)	109.5	N(14)-C(54)-C(53)	121.4(3)
C(43)-C(44)-H(44B)	109.5	N(14)-C(54)-C(55)	112.9(3)
H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5	C(53)-C(54)-C(55)	125.7(3)
C(43)-C(44)-H(44C)	109.5	C(54)-C(55)-N(15)	109.3(2)
H(44A)-C(44)-H(44C)	109.5	C(54)-C(55)-H(55A)	109.8
H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5	N(15)-C(55)-H(55A)	109.8
C(43)-C(45)-H(45A)	109.5	C(54)-C(55)-H(55B)	109.8
C(43)-C(45)-H(45B)	109.5	N(15)-C(55)-H(55B)	109.8
H(45A)-C(45)-H(45B)	109.5	H(55A)-C(55)-H(55B)	108.3
C(43)-C(45)-H(45C)	109.5	C(57)-C(56)-N(15)	113.1(2)
H(45A)-C(45)-H(45C)	109.5	C(57)-C(56)-H(56A)	109.0
H(45B)-C(45)-H(45C)	109.5	N(15)-C(56)-H(56A)	109.0
C(43)-C(46)-H(46A)	109.5	C(57)-C(56)-H(56B)	109.0

N(15)-C(56)-H(56B)	109.0	N(15)-C(67)-C(70)	110.1(2)
H(56A)-C(56)-H(56B)	107.8	N(15)-C(67)-C(68)	108.3(2)
N(16)-C(57)-C(58)	120.3(3)	C(70)-C(67)-C(68)	108.6(2)
N(16)-C(57)-C(56)	114.8(2)	N(15)-C(67)-C(69)	111.4(2)
C(58)-C(57)-C(56)	124.5(3)	C(70)-C(67)-C(69)	109.5(2)
C(57)-C(58)-C(59)	118.7(3)	C(68)-C(67)-C(69)	108.9(2)
C(57)-C(58)-H(58)	120.7	C(67)-C(68)-H(68A)	109.5
C(59)-C(58)-H(58)	120.7	C(67)-C(68)-H(68B)	109.5
C(60)-C(59)-C(58)	120.2(3)	H(68A)-C(68)-H(68B)	109.5
C(60)-C(59)-H(59)	119.9	C(67)-C(68)-H(68C)	109.5
C(58)-C(59)-H(59)	119.9	H(68A)-C(68)-H(68C)	109.5
C(59)-C(60)-C(61)	119.0(3)	H(68B)-C(68)-H(68C)	109.5
C(59)-C(60)-H(60)	120.5	C(67)-C(69)-H(69A)	109.5
C(61)-C(60)-H(60)	120.5	C(67)-C(69)-H(69B)	109.5
N(16)-C(61)-C(60)	120.3(3)	H(69A)-C(69)-H(69B)	109.5
N(16)-C(61)-C(62)	112.8(2)	C(67)-C(69)-H(69C)	109.5
C(60)-C(61)-C(62)	126.8(3)	H(69A)-C(69)-H(69C)	109.5
C(61)-C(62)-N(13)	108.4(2)	H(69B)-C(69)-H(69C)	109.5
C(61)-C(62)-H(62A)	110.0	C(67)-C(70)-H(70A)	109.5
N(13)-C(62)-H(62A)	110.0	C(67)-C(70)-H(70B)	109.5
C(61)-C(62)-H(62B)	110.0	H(70A)-C(70)-H(70B)	109.5
N(13)-C(62)-H(62B)	110.0	C(67)-C(70)-H(70C)	109.5
H(62A)-C(62)-H(62B)	108.4	H(70A)-C(70)-H(70C)	109.5
C(64)-C(63)-N(13)	109.5(2)	H(70B)-C(70)-H(70C)	109.5
C(64)-C(63)-C(66)	108.9(2)	N(17)-C(71)-Fe(3)	177.3(3)
N(13)-C(63)-C(66)	108.6(2)	N(18)-C(72)-Fe(3)	176.5(3)
C(64)-C(63)-C(65)	108.4(2)	C(74)-C(73)-H(73A)	109.5
N(13)-C(63)-C(65)	112.7(2)	C(74)-C(73)-H(73B)	109.5
C(66)-C(63)-C(65)	108.7(2)	H(73A)-C(73)-H(73B)	109.5
C(63)-C(64)-H(64A)	109.5	C(74)-C(73)-H(73C)	109.5
C(63)-C(64)-H(64B)	109.5	H(73A)-C(73)-H(73C)	109.5
H(64A)-C(64)-H(64B)	109.5	H(73B)-C(73)-H(73C)	109.5
C(63)-C(64)-H(64C)	109.5	N(19)-C(74)-C(73)	179.3(4)
H(64A)-C(64)-H(64C)	109.5	C(76)-C(75)-H(75A)	109.5
H(64B)-C(64)-H(64C)	109.5	C(76)-C(75)-H(75B)	109.5
C(63)-C(65)-H(65A)	109.5	H(75A)-C(75)-H(75B)	109.5
C(63)-C(65)-H(65B)	109.5	C(76)-C(75)-H(75C)	109.5
H(65A)-C(65)-H(65B)	109.5	H(75A)-C(75)-H(75C)	109.5
C(63)-C(65)-H(65C)	109.5	H(75B)-C(75)-H(75C)	109.5
H(65A)-C(65)-H(65C)	109.5	N(20)-C(76)-C(75)	179.6(4)
H(65B)-C(65)-H(65C)	109.5	C(78)-C(77)-H(77A)	109.5
C(63)-C(66)-H(66A)	109.5	C(78)-C(77)-H(77B)	109.5
C(63)-C(66)-H(66B)	109.5	H(77A)-C(77)-H(77B)	109.5
H(66A)-C(66)-H(66B)	109.5	C(78)-C(77)-H(77C)	109.5
C(63)-C(66)-H(66C)	109.5	H(77A)-C(77)-H(77C)	109.5
H(66A)-C(66)-H(66C)	109.5	H(77B)-C(77)-H(77C)	109.5
H(66B)-C(66)-H(66C)	109.5	N(21)-C(78)-C(77)	179.2(3)

**Tabelle 8.9.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$  (3).**  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	13(1)	13(1)	12(1)	0(1)	1(1)	0(1)
N(1)	14(1)	13(1)	16(1)	0(1)	2(1)	3(1)
N(2)	13(1)	17(1)	14(1)	-1(1)	-2(1)	-1(1)
N(3)	13(1)	17(1)	12(1)	0(1)	1(1)	0(1)
N(4)	16(1)	13(1)	13(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
N(5)	25(2)	28(2)	21(1)	2(1)	-4(1)	3(1)
N(6)	20(1)	19(1)	26(1)	-2(1)	3(1)	0(1)
C(1)	19(2)	18(2)	11(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
C(2)	15(2)	14(2)	11(1)	3(1)	-1(1)	0(1)
C(3)	19(2)	26(2)	20(2)	-1(1)	2(1)	2(1)
C(4)	17(2)	32(2)	21(2)	0(1)	4(1)	-1(1)
C(5)	17(2)	24(2)	26(2)	-2(1)	1(1)	-8(1)
C(6)	15(2)	16(2)	17(2)	1(1)	-2(1)	-1(1)
C(7)	18(2)	14(2)	22(2)	-2(1)	1(1)	-4(1)
C(8)	26(2)	14(2)	16(2)	2(1)	2(1)	3(1)
C(9)	17(2)	19(2)	11(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
C(10)	26(2)	19(2)	19(2)	4(1)	-3(1)	6(1)
C(11)	21(2)	34(2)	18(2)	1(1)	-5(1)	6(2)
C(12)	17(2)	24(2)	20(2)	-3(1)	-2(1)	-3(1)
C(13)	15(2)	19(2)	14(2)	-3(1)	3(1)	-1(1)
C(14)	12(2)	23(2)	17(2)	-1(1)	1(1)	-2(1)
C(15)	22(2)	13(2)	16(2)	0(1)	1(1)	2(1)
C(16)	26(2)	17(2)	24(2)	1(1)	-1(1)	7(1)
C(17)	31(2)	15(2)	18(2)	3(1)	4(1)	5(1)
C(18)	31(2)	20(2)	22(2)	-4(1)	5(1)	-2(1)
C(19)	23(2)	17(2)	14(2)	-5(1)	3(1)	2(1)
C(20)	22(2)	20(2)	18(2)	0(1)	4(1)	5(1)
C(21)	35(2)	15(2)	22(2)	1(1)	1(1)	-4(1)
C(22)	27(2)	21(2)	15(2)	-3(1)	-1(1)	4(1)
C(23)	19(2)	13(2)	18(2)	-2(1)	6(1)	1(1)
C(24)	20(2)	13(2)	16(2)	0(1)	-6(1)	3(1)
Fe(2)	13(1)	14(1)	12(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
N(7)	14(1)	16(1)	12(1)	-3(1)	-1(1)	-2(1)
N(8)	13(1)	17(1)	11(1)	0(1)	-2(1)	-2(1)
N(9)	12(1)	16(1)	12(1)	0(1)	-4(1)	-1(1)
N(10)	14(1)	15(1)	13(1)	0(1)	0(1)	0(1)
N(11)	26(2)	20(2)	24(1)	1(1)	-4(1)	-1(1)
N(12)	26(1)	23(2)	19(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
C(25)	22(2)	18(2)	14(2)	2(1)	-2(1)	-4(1)
C(26)	13(2)	20(2)	17(2)	-2(1)	-5(1)	-3(1)
C(27)	27(2)	28(2)	19(2)	-1(1)	6(1)	-14(1)
C(28)	21(2)	36(2)	26(2)	-6(2)	11(1)	-12(2)
C(29)	19(2)	25(2)	25(2)	-6(1)	5(1)	1(1)
C(30)	14(2)	22(2)	13(2)	-2(1)	-4(1)	1(1)
C(31)	16(2)	19(2)	19(2)	-2(1)	1(1)	4(1)
C(32)	21(2)	15(2)	11(1)	-1(1)	-4(1)	-2(1)
C(33)	15(2)	15(2)	14(2)	1(1)	-1(1)	-3(1)
C(34)	17(2)	23(2)	15(2)	-4(1)	-2(1)	0(1)
C(35)	13(2)	34(2)	25(2)	-3(1)	-6(1)	6(1)
C(36)	20(2)	20(2)	24(2)	0(1)	-3(1)	6(1)
C(37)	16(2)	17(2)	16(2)	0(1)	2(1)	0(1)
C(38)	18(2)	18(2)	16(2)	-3(1)	-3(1)	1(1)
C(39)	22(2)	15(2)	13(1)	-1(1)	-6(1)	-6(1)
C(40)	23(2)	21(2)	18(2)	0(1)	-6(1)	-5(1)
C(41)	34(2)	20(2)	22(2)	-7(1)	-5(1)	0(1)
C(42)	29(2)	23(2)	13(2)	-2(1)	-1(1)	-5(1)
C(43)	21(2)	14(2)	16(2)	0(1)	-1(1)	-4(1)
C(44)	22(2)	18(2)	26(2)	0(1)	4(1)	-7(1)
C(45)	26(2)	18(2)	25(2)	0(1)	-1(1)	0(1)
C(46)	36(2)	19(2)	20(2)	6(1)	-1(1)	-5(2)
C(47)	21(2)	14(2)	14(2)	0(1)	4(1)	-4(1)
C(48)	17(2)	14(2)	19(2)	1(1)	-5(1)	-2(1)
Fe(3)	14(1)	13(1)	12(1)	1(1)	0(1)	0(1)
N(13)	14(1)	18(1)	13(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)

---

N(14)	15(1)	18(1)	13(1)	2(1)	-3(1)	-2(1)
N(15)	14(1)	16(1)	12(1)	-1(1)	1(1)	4(1)
N(16)	15(1)	14(1)	12(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
N(17)	21(1)	21(2)	26(1)	0(1)	-7(1)	1(1)
N(18)	25(2)	26(2)	21(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(49)	23(2)	15(2)	13(2)	4(1)	1(1)	0(1)
C(50)	17(2)	19(2)	14(2)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
C(51)	25(2)	19(2)	24(2)	5(1)	2(1)	-3(1)
C(52)	20(2)	30(2)	19(2)	4(1)	5(1)	-2(1)
C(53)	19(2)	24(2)	17(2)	-3(1)	5(1)	1(1)
C(54)	11(1)	21(2)	16(2)	-3(1)	-6(1)	0(1)
C(55)	16(2)	15(2)	15(2)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(56)	18(2)	18(2)	13(2)	-2(1)	-2(1)	1(1)
C(57)	18(2)	16(2)	11(1)	1(1)	1(1)	-2(1)
C(58)	18(2)	28(2)	17(2)	-5(1)	-2(1)	-3(1)
C(59)	17(2)	32(2)	22(2)	3(1)	-6(1)	0(1)
C(60)	19(2)	26(2)	22(2)	1(1)	1(1)	7(1)
C(61)	14(2)	23(2)	14(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
C(62)	16(2)	16(2)	20(2)	0(1)	-2(1)	4(1)
C(63)	20(2)	15(2)	18(2)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(64)	25(2)	19(2)	15(2)	-3(1)	-3(1)	-3(1)
C(65)	35(2)	16(2)	20(2)	-4(1)	0(1)	3(1)
C(66)	21(2)	20(2)	22(2)	-1(1)	-3(1)	-5(1)
C(67)	18(2)	14(2)	20(2)	2(1)	0(1)	-2(1)
C(68)	26(2)	20(2)	25(2)	-4(1)	8(1)	-3(1)
C(69)	28(2)	13(2)	30(2)	0(1)	5(1)	0(1)
C(70)	33(2)	23(2)	20(2)	8(1)	-5(1)	-5(1)
C(71)	20(2)	11(2)	16(2)	-2(1)	8(1)	0(1)
C(72)	17(2)	14(2)	13(2)	0(1)	-4(1)	2(1)
N(19)	57(2)	36(2)	39(2)	-2(2)	12(2)	9(2)
C(73)	34(2)	34(2)	48(2)	-4(2)	-5(2)	0(2)
C(74)	26(2)	38(2)	25(2)	-5(2)	1(1)	9(2)
N(20)	82(3)	32(2)	32(2)	-1(2)	18(2)	0(2)
C(75)	35(2)	33(2)	46(2)	4(2)	0(2)	-3(2)
C(76)	30(2)	29(2)	26(2)	-3(2)	6(2)	1(2)
N(21)	65(2)	33(2)	37(2)	-2(1)	-22(2)	5(2)
C(77)	32(2)	41(2)	42(2)	2(2)	-4(2)	-3(2)
C(78)	29(2)	42(2)	18(2)	0(2)	-8(2)	7(2)

---

Tabelle 8.9.5

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]\cdot\text{MeCN}$  (3).**

	x	y	z	U (eq)
H(1A)	3536	2097	8748	19
H(1B)	2555	2725	8616	19
H(3)	5424	2843	8482	26
H(4)	6782	3895	8545	28
H(5)	6240	4853	8916	27
H(7A)	4548	4774	9560	21
H(7B)	4393	5397	9276	21
H(8A)	1788	5563	9054	22
H(8B)	2898	5106	8870	22
H(10)	204	5212	8578	26
H(11)	-1042	4243	8347	29
H(12)	-774	3000	8528	25
H(14A)	796	2098	8834	21
H(14B)	392	2369	9195	21
H(16A)	4407	2237	9455	33
H(16B)	4621	1744	9131	33
H(16C)	4420	1335	9477	33
H(17A)	2298	1232	9721	32
H(17B)	1102	1695	9574	32
H(17C)	2274	2133	9746	32
H(18A)	2685	604	9172	36
H(18B)	2698	1119	8849	36
H(18C)	1400	1026	9054	36
H(20A)	398	4769	9606	30
H(20B)	443	5526	9392	30
H(20C)	324	5574	9783	30
H(21A)	2558	6305	9385	36
H(21B)	3558	6141	9678	36
H(21C)	2143	6442	9758	36
H(22A)	2160	5291	10141	32
H(22B)	3482	4987	9992	32
H(22C)	2228	4463	9985	32
H(25A)	2633	5117	5517	21
H(25B)	3755	5505	5729	21
H(27)	5450	5007	5309	30
H(28)	6508	3936	5107	33
H(29)	5849	2735	5270	27
H(31A)	4404	2232	5920	21
H(31B)	4032	1977	5553	21
H(32A)	2496	2701	5293	19
H(32B)	1352	2161	5409	19
H(34)	-280	3007	5092	22
H(35)	-1310	4187	5080	29
H(36)	-696	5127	5458	26
H(38A)	1081	5546	5871	21
H(38B)	680	4964	6155	21
H(40A)	4926	5477	6496	31
H(40B)	4939	5440	6104	31
H(40C)	4784	4682	6314	31
H(41A)	1855	6232	6299	38
H(41B)	2970	6322	6033	38
H(41C)	3281	6455	6414	38
H(42A)	2822	4508	6654	32
H(42B)	1633	5076	6616	32
H(42C)	2920	5345	6800	32



H(44A)	151	1511	6126	33
H(44B)	121	1869	5765	33
H(44C)	322	2402	6079	33
H(45A)	1824	653	5874	34
H(45B)	3204	988	5780	34
H(45C)	1991	1132	5544	34
H(46A)	2335	2205	6429	37
H(46B)	3449	1662	6299	37
H(46C)	2118	1310	6421	37
H(49A)	1889	4975	2165	21
H(49B)	2940	5493	2345	21
H(51)	4623	5163	1899	27
H(52)	5963	4221	1686	28
H(53)	5720	2963	1862	24
H(55A)	4625	2343	2531	19
H(55B)	4216	2045	2173	19
H(56A)	2413	2582	1948	19
H(56B)	1476	1948	2090	19
H(58)	-419	2650	1790	25
H(59)	-1822	3683	1819	29
H(60)	-1372	4676	2179	27
H(62A)	270	4651	2853	21
H(62B)	370	5267	2565	21
H(64A)	1344	4907	3283	30
H(64B)	2611	5295	3432	30
H(64C)	2675	4453	3291	30
H(65A)	1142	6058	2964	36
H(65B)	2078	6229	2663	36
H(65C)	2537	6411	3030	36
H(66A)	4424	5602	3076	31
H(66B)	4288	5566	2685	31
H(66C)	4439	4804	2892	31
H(68A)	678	2115	2817	35
H(68B)	734	1214	2838	35
H(68C)	436	1618	2494	35
H(69A)	2161	963	2223	35
H(69B)	2600	522	2548	35
H(69C)	3620	1019	2350	35
H(70A)	4032	1591	2906	38
H(70B)	2812	1219	3081	38
H(70C)	2968	2118	3072	38
H(73A)	8209	3444	6266	58
H(73B)	6713	3545	6181	58
H(73C)	7702	3319	5898	58
H(75A)	7837	3122	2570	57
H(75B)	8409	3308	2927	57
H(75C)	6902	3405	2855	57
H(77A)	2952	8128	5752	58
H(77B)	1999	8403	5466	58
H(77C)	3474	8227	5386	58

---

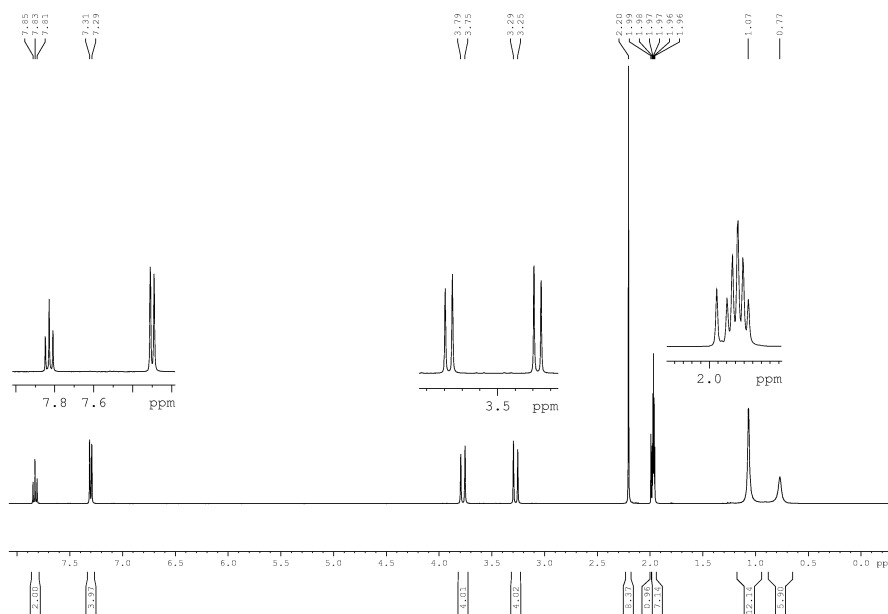


Abbildung 8.9.1: NMR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$  (3)

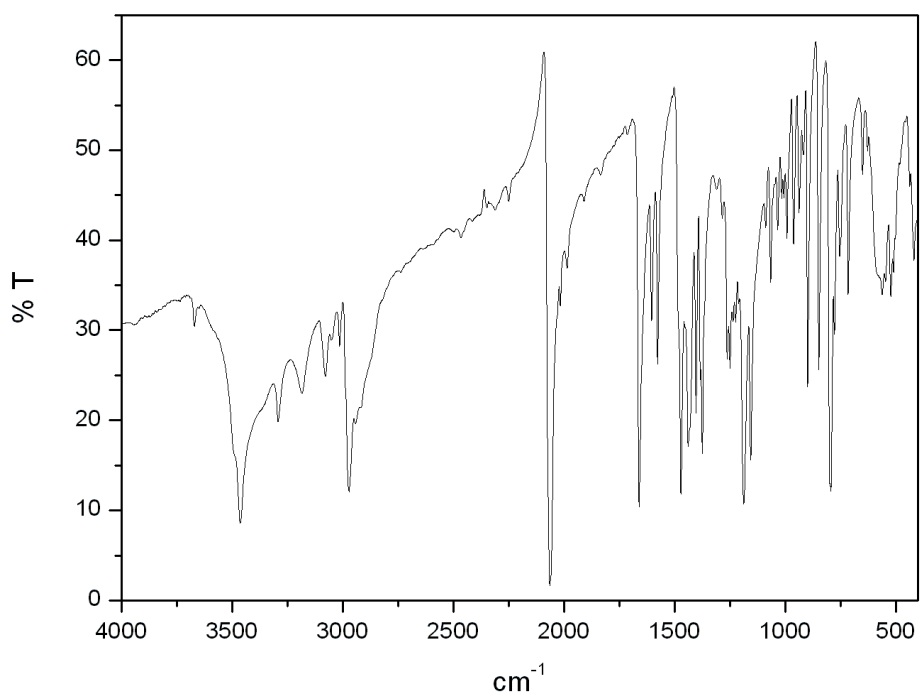


Abbildung 8.9.2: IR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2] \cdot \text{MeCN}$  (3)

### 8.10 [Fe(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bipy)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN·Et<sub>2</sub>O (4)

**Tabelle 8.10.1** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bipy)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN·Et<sub>2</sub>O (4).

Summenformel	C <sub>86</sub> H <sub>93</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>7</sub> O	
Molmasse	1318.14	
Temperatur	113(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zelldimensionen	$a = 18.5828(12)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.3315(7)$ Å	$\beta = 92.866(8)^\circ$
	$c = 26.5464(18)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	7061.0(7) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.240 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.267 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.52 x 0.43 x 0.34 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.61 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	60186	
Unabhängige Reflexe	14981 (R <sub>int</sub> = 0.1127)	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0.9146 und 0.8735	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Parameter aus Nr. 2422	
Strukturlösungsprogramm	entfällt	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	14981 / 3 / 858	
Endgültige R-Werte [I>2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0525, wR <sub>2</sub> = 0.1028	
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1253, wR <sub>2</sub> = 0.1199	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0450P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.788	
Größtes Maximum und Minimum	0.828 und -0.626 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR<sub>2</sub> und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R<sub>1</sub> basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F<sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F<sup>2</sup>) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 8.10.2

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (4).

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	7483(1)	2800(1)	1086(1)	17(1)
N(1)	6889(1)	1458(2)	1020(1)	19(1)
N(2)	7146(1)	2784(2)	1763(1)	19(1)
N(3)	7713(1)	4290(2)	1297(1)	25(1)
N(4)	6532(1)	3293(2)	933(1)	20(1)
N(5)	7820(1)	2775(2)	395(1)	19(1)
N(6)	8452(1)	2302(2)	1246(1)	19(1)
C(1)	6660(2)	1278(2)	1550(1)	24(1)
C(2)	6667(2)	2125(2)	1879(1)	20(1)
C(3)	6235(2)	2234(3)	2287(1)	25(1)
C(4)	6314(2)	3028(2)	2582(1)	26(1)
C(5)	6810(2)	3702(2)	2458(1)	25(1)
C(6)	7212(2)	3565(2)	2046(1)	21(1)
C(7)	7767(2)	4225(2)	1865(1)	25(1)
C(8)	7024(2)	4801(2)	1151(1)	32(1)
C(9)	6387(2)	4185(2)	1064(1)	24(1)
C(10)	5685(2)	4488(3)	1089(1)	31(1)
C(11)	5125(2)	3880(3)	993(1)	31(1)
C(12)	5273(2)	2964(3)	866(1)	27(1)
C(13)	5983(2)	2689(2)	843(1)	21(1)
C(14)	6229(2)	1741(2)	707(1)	23(1)
C(15)	7163(2)	512(2)	812(1)	23(1)
C(16)	7238(2)	554(2)	240(1)	27(1)
C(17)	6649(2)	-288(2)	924(1)	27(1)
C(18)	7907(2)	275(2)	1057(1)	28(1)
C(19)	8350(2)	4901(3)	1127(1)	35(1)
C(20)	8372(3)	4858(3)	549(1)	48(1)
C(21)	9068(2)	4542(3)	1353(2)	41(1)
C(22)	8264(2)	5926(3)	1288(1)	42(1)
C(23)	7447(2)	3007(2)	-34(1)	23(1)
C(24)	7729(2)	2910(3)	-503(1)	28(1)
C(25)	8416(2)	2571(3)	-539(1)	30(1)
C(26)	8808(2)	2331(3)	-102(1)	29(1)
C(27)	8505(2)	2447(2)	358(1)	22(1)
C(28)	8869(2)	2213(2)	842(1)	20(1)
C(29)	9571(2)	1889(2)	892(1)	24(1)
C(30)	9855(2)	1619(2)	1360(1)	26(1)
C(31)	9423(2)	1686(2)	1770(1)	24(1)
C(32)	10246(2)	2041(2)	1700(1)	21(1)
B(1)	9653(2)	3538(3)	3348(1)	25(1)
C(33)	10329(2)	3557(2)	2971(1)	24(1)
C(34)	10220(2)	3391(2)	2451(1)	28(1)
C(35)	10777(2)	3402(3)	2120(1)	34(1)
C(36)	11475(2)	3583(2)	2297(1)	34(1)
C(37)	11608(2)	3752(3)	2804(1)	34(1)
C(38)	11047(2)	3731(3)	3132(1)	31(1)
C(39)	10014(2)	3451(2)	3930(1)	25(1)
C(40)	10246(2)	2600(3)	4143(1)	32(1)
C(41)	10648(2)	2538(3)	4599(1)	41(1)
C(42)	10836(2)	3337(3)	4867(1)	40(1)
C(43)	10599(2)	4180(3)	4680(1)	39(1)
C(44)	10195(2)	4234(3)	4225(1)	34(1)
C(45)	9178(2)	4497(2)	3282(1)	29(1)
C(46)	8687(2)	4774(3)	3636(2)	38(1)
C(47)	8248(2)	5561(3)	3577(2)	52(1)
C(48)	8287(2)	6103(3)	3151(2)	53(1)
C(49)	8769(2)	5875(3)	2793(2)	44(1)
C(50)	9198(2)	5088(3)	2860(1)	33(1)
C(51)	9139(2)	2636(2)	3196(1)	22(1)
C(52)	8381(2)	2668(3)	3158(1)	24(1)
C(53)	7961(2)	1884(2)	3047(1)	28(1)

C(54)	8275(2)	1035(3)	2959(1)	29(1)
C(55)	9023(2)	974(3)	2983(1)	30(1)
C(56)	9435(2)	1759(2)	3099(1)	25(1)
B(2)	4998(2)	2618(3)	8995(1)	21(1)
C(57)	5431(2)	1692(2)	8815(1)	21(1)
C(58)	5078(2)	973(2)	8545(1)	25(1)
C(59)	5411(2)	135(2)	8430(1)	28(1)
C(60)	6130(2)	-11(3)	8570(1)	34(1)
C(61)	6505(2)	686(3)	8832(1)	31(1)
C(62)	6158(2)	1508(3)	8954(1)	27(1)
C(63)	5557(2)	3467(2)	9161(1)	21(1)
C(64)	6103(2)	3763(2)	8848(1)	23(1)
C(65)	6557(2)	4508(3)	8965(1)	29(1)
C(66)	6511(2)	4982(2)	9419(1)	27(1)
C(67)	5985(2)	4705(2)	9740(1)	26(1)
C(68)	5525(2)	3968(2)	9611(1)	22(1)
C(69)	4535(2)	2294(2)	9481(1)	21(1)
C(70)	4710(2)	1505(2)	9775(1)	24(1)
C(71)	4311(2)	1207(3)	10171(1)	29(1)
C(72)	3702(2)	1697(3)	10292(1)	30(1)
C(73)	3518(2)	2494(2)	10021(1)	31(1)
C(74)	3928(2)	2783(3)	9631(1)	27(1)
C(75)	4439(2)	2967(2)	8524(1)	21(1)
C(76)	4632(2)	3615(2)	8155(1)	25(1)
C(77)	4165(2)	3914(3)	7760(1)	31(1)
C(78)	3471(2)	3549(3)	7710(1)	35(1)
C(79)	3263(2)	2898(3)	8054(1)	31(1)
C(80)	3732(2)	2619(2)	8452(1)	25(1)
N(7)	6476(2)	-141(3)	2489(1)	65(1)
C(81)	6102(2)	-708(3)	2606(1)	44(1)
C(82)	5606(3)	-1442(3)	2746(2)	57(1)
O(1)	8043(3)	8864(5)	4024(2)	147(2)
C(83)	8922(5)	9956(7)	4255(3)	143(3)
C(84)	8667(5)	9015(6)	4273(3)	127(3)
C(85)	7835(4)	7962(5)	3986(3)	101(2)
C(86)	7098(4)	7937(6)	3649(3)	130(3)

**Tabelle 8.10.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Fe(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bipy)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN·Et<sub>2</sub>O (4).**

Fe(1)–N(4)	1.929(3)	C(5)–C(6)	1.370(4)
Fe(1)–N(2)	1.934(2)	C(6)–C(7)	1.496(4)
Fe(1)–N(6)	1.965(2)	C(8)–C(9)	1.486(5)
Fe(1)–N(5)	1.968(2)	C(9)–C(10)	1.381(5)
Fe(1)–N(1)	2.220(3)	C(10)–C(11)	1.371(5)
Fe(1)–N(3)	2.244(3)	C(11)–C(12)	1.387(5)
N(1)–C(1)	1.510(4)	C(12)–C(13)	1.380(4)
N(1)–C(14)	1.504(4)	C(13)–C(14)	1.484(4)
N(1)–C(15)	1.559(4)	C(15)–C(17)	1.530(5)
N(2)–C(2)	1.344(4)	C(15)–C(16)	1.532(4)
N(2)–C(6)	1.350(4)	C(15)–C(18)	1.536(4)
N(3)–C(8)	1.508(4)	C(19)–C(21)	1.524(6)
N(3)–C(7)	1.509(4)	C(19)–C(20)	1.536(5)
N(3)–C(19)	1.557(4)	C(19)–C(22)	1.541(5)
N(4)–C(9)	1.354(4)	C(23)–C(24)	1.383(4)
N(4)–C(13)	1.350(4)	C(24)–C(25)	1.374(4)
N(5)–C(27)	1.364(4)	C(25)–C(26)	1.382(4)
N(5)–C(23)	1.345(4)	C(26)–C(27)	1.379(4)
N(6)–C(32)	1.343(4)	C(27)–C(28)	1.461(4)
N(6)–C(28)	1.360(4)	C(28)–C(29)	1.386(4)
C(1)–C(2)	1.495(4)	C(29)–C(30)	1.380(4)
C(2)–C(3)	1.390(4)	C(30)–C(31)	1.389(4)
C(3)–C(4)	1.383(5)	C(31)–C(32)	1.378(4)
C(4)–C(5)	1.386(5)	B(1)–C(45)	1.638(5)

B(1)-C(51)	1.646(5)	C(57)-C(58)	1.401(4)
B(1)-C(33)	1.646(5)	C(57)-C(62)	1.407(4)
B(1)-C(39)	1.657(5)	C(58)-C(59)	1.391(5)
C(33)-C(38)	1.402(5)	C(59)-C(60)	1.384(5)
C(33)-C(34)	1.406(4)	C(60)-C(61)	1.386(5)
C(34)-C(35)	1.391(5)	C(61)-C(62)	1.388(5)
C(35)-C(36)	1.382(5)	C(63)-C(68)	1.399(4)
C(36)-C(37)	1.379(5)	C(63)-C(64)	1.408(4)
C(37)-C(38)	1.391(5)	C(64)-C(65)	1.387(5)
C(39)-C(40)	1.403(5)	C(65)-C(66)	1.388(5)
C(39)-C(44)	1.399(5)	C(66)-C(67)	1.387(5)
C(40)-C(41)	1.393(5)	C(67)-C(68)	1.391(5)
C(41)-C(42)	1.384(6)	C(69)-C(74)	1.402(4)
C(42)-C(43)	1.371(6)	C(69)-C(70)	1.404(5)
C(43)-C(44)	1.393(5)	C(70)-C(71)	1.384(5)
C(45)-C(46)	1.400(5)	C(71)-C(72)	1.385(5)
C(45)-C(50)	1.407(5)	C(72)-C(73)	1.382(5)
C(46)-C(47)	1.395(6)	C(73)-C(74)	1.380(4)
C(47)-C(48)	1.378(6)	C(75)-C(80)	1.408(4)
C(48)-C(49)	1.377(6)	C(75)-C(76)	1.408(4)
C(49)-C(50)	1.388(5)	C(76)-C(77)	1.396(4)
C(51)-C(56)	1.402(5)	C(77)-C(78)	1.393(5)
C(51)-C(52)	1.408(4)	C(78)-C(79)	1.373(5)
C(52)-C(53)	1.390(5)	C(79)-C(80)	1.395(4)
C(53)-C(54)	1.376(5)	N(7)-C(81)	1.123(5)
C(54)-C(55)	1.390(5)	C(81)-C(82)	1.458(6)
C(55)-C(56)	1.387(5)	O(1)-C(85)	1.351(8)
B(2)-C(57)	1.637(5)	O(1)-C(84)	1.325(8)
B(2)-C(63)	1.644(5)	C(83)-C(84)	1.431(10)
B(2)-C(69)	1.652(4)	C(85)-C(86)	1.599(8)
B(2)-C(75)	1.664(4)		

N(4)-Fe(1)-N(2)	82.16(10)	C(28)-N(6)-Fe(1)	114.46(18)
N(4)-Fe(1)-N(6)	179.56(11)	C(2)-C(1)-N(1)	114.3(3)
N(2)-Fe(1)-N(6)	97.48(10)	N(2)-C(2)-C(3)	120.9(3)
N(4)-Fe(1)-N(5)	98.15(10)	N(2)-C(2)-C(1)	115.0(2)
N(2)-Fe(1)-N(5)	178.26(12)	C(3)-C(2)-C(1)	124.0(3)
N(6)-Fe(1)-N(5)	82.21(10)	C(4)-C(3)-C(2)	119.0(3)
N(4)-Fe(1)-N(1)	81.64(10)	C(5)-C(4)-C(3)	119.5(3)
N(2)-Fe(1)-N(1)	83.08(10)	C(6)-C(5)-C(4)	119.0(3)
N(6)-Fe(1)-N(1)	98.58(10)	N(2)-C(6)-C(5)	121.7(3)
N(5)-Fe(1)-N(1)	95.26(10)	N(2)-C(6)-C(7)	112.9(3)
N(4)-Fe(1)-N(3)	82.23(11)	C(5)-C(6)-C(7)	125.4(3)
N(2)-Fe(1)-N(3)	81.08(11)	C(6)-C(7)-N(3)	110.4(2)
N(6)-Fe(1)-N(3)	97.47(11)	C(9)-C(8)-N(3)	114.2(3)
N(5)-Fe(1)-N(3)	100.66(11)	N(4)-C(9)-C(10)	120.6(3)
N(1)-Fe(1)-N(3)	158.74(9)	N(4)-C(9)-C(8)	115.7(3)
C(1)-N(1)-C(14)	107.5(2)	C(10)-C(9)-C(8)	123.6(3)
C(1)-N(1)-C(15)	107.1(2)	C(9)-C(10)-C(11)	120.0(3)
C(14)-N(1)-C(15)	108.1(2)	C(10)-C(11)-C(12)	119.3(3)
C(1)-N(1)-Fe(1)	103.70(18)	C(11)-C(12)-C(13)	118.9(3)
C(14)-N(1)-Fe(1)	101.44(19)	N(4)-C(13)-C(12)	121.6(3)
C(15)-N(1)-Fe(1)	127.70(18)	N(4)-C(13)-C(14)	113.0(3)
C(2)-N(2)-C(6)	119.9(3)	C(12)-C(13)-C(14)	125.4(3)
C(2)-N(2)-Fe(1)	118.0(2)	C(13)-C(14)-N(1)	111.4(2)
C(6)-N(2)-Fe(1)	118.9(2)	C(17)-C(15)-C(16)	108.1(3)
C(8)-N(3)-C(7)	107.4(2)	C(17)-C(15)-C(18)	108.0(3)
C(8)-N(3)-C(19)	107.5(3)	C(16)-C(15)-C(18)	107.7(3)
C(7)-N(3)-C(19)	108.1(2)	C(17)-C(15)-N(1)	111.4(3)
C(8)-N(3)-Fe(1)	104.46(19)	C(16)-C(15)-N(1)	111.4(3)
C(7)-N(3)-Fe(1)	101.14(19)	C(18)-C(15)-N(1)	110.1(2)
C(19)-N(3)-Fe(1)	126.9(2)	C(21)-C(19)-C(20)	108.3(3)
C(9)-N(4)-C(13)	119.5(3)	C(21)-C(19)-C(22)	108.2(3)
C(9)-N(4)-Fe(1)	118.9(2)	C(20)-C(19)-C(22)	108.8(3)
C(13)-N(4)-Fe(1)	118.5(2)	C(21)-C(19)-N(3)	111.0(3)
C(27)-N(5)-C(23)	117.9(2)	C(20)-C(19)-N(3)	109.0(3)
C(27)-N(5)-Fe(1)	114.54(19)	C(22)-C(19)-N(3)	111.4(3)
C(23)-N(5)-Fe(1)	127.5(2)	N(5)-C(23)-C(24)	122.3(3)
C(32)-N(6)-C(28)	117.9(3)	C(25)-C(24)-C(23)	119.6(3)
C(32)-N(6)-Fe(1)	127.6(2)	C(24)-C(25)-C(26)	118.8(3)

C(27)-C(26)-C(25)	119.4(3)	C(53)-C(54)-C(55)	118.6(3)
N(5)-C(27)-C(26)	122.0(3)	C(54)-C(55)-C(56)	119.9(3)
N(5)-C(27)-C(28)	114.0(2)	C(55)-C(56)-C(51)	123.5(3)
C(26)-C(27)-C(28)	124.0(3)	C(57)-B(2)-C(63)	111.4(3)
N(6)-C(28)-C(29)	121.8(3)	C(57)-B(2)-C(69)	106.5(3)
N(6)-C(28)-C(27)	114.6(3)	C(63)-B(2)-C(69)	110.3(2)
C(29)-C(28)-C(27)	123.6(3)	C(57)-B(2)-C(75)	108.7(2)
C(28)-C(29)-C(30)	119.7(3)	C(63)-B(2)-C(75)	110.0(3)
C(29)-C(30)-C(31)	118.5(3)	C(69)-B(2)-C(75)	110.0(2)
C(32)-C(31)-C(30)	119.2(3)	C(58)-C(57)-C(62)	114.5(3)
N(6)-C(32)-C(31)	122.9(3)	C(58)-C(57)-B(2)	121.5(3)
C(45)-B(1)-C(51)	109.3(3)	C(62)-C(57)-B(2)	123.7(3)
C(45)-B(1)-C(33)	110.1(3)	C(59)-C(58)-C(57)	123.1(3)
C(51)-B(1)-C(33)	108.4(3)	C(60)-C(59)-C(58)	120.4(3)
C(45)-B(1)-C(39)	110.7(3)	C(59)-C(60)-C(61)	118.7(3)
C(51)-B(1)-C(39)	111.9(3)	C(62)-C(61)-C(60)	120.0(3)
C(33)-B(1)-C(39)	106.4(3)	C(61)-C(62)-C(57)	123.3(3)
C(38)-C(33)-C(34)	114.7(3)	C(68)-C(63)-C(64)	114.3(3)
C(38)-C(33)-B(1)	124.1(3)	C(68)-C(63)-B(2)	123.7(3)
C(34)-C(33)-B(1)	121.2(3)	C(64)-C(63)-B(2)	122.0(3)
C(35)-C(34)-C(33)	122.9(3)	C(65)-C(64)-C(63)	123.3(3)
C(34)-C(35)-C(36)	120.1(3)	C(64)-C(65)-C(66)	120.5(3)
C(37)-C(36)-C(35)	119.0(3)	C(67)-C(66)-C(65)	118.0(3)
C(36)-C(37)-C(38)	120.3(3)	C(66)-C(67)-C(68)	120.7(3)
C(37)-C(38)-C(33)	122.9(3)	C(67)-C(68)-C(63)	123.2(3)
C(40)-C(39)-C(44)	114.3(3)	C(74)-C(69)-C(70)	114.3(3)
C(40)-C(39)-B(1)	122.9(3)	C(74)-C(69)-B(2)	122.6(3)
C(44)-C(39)-B(1)	122.4(3)	C(70)-C(69)-B(2)	123.1(3)
C(39)-C(40)-C(41)	123.2(3)	C(71)-C(70)-C(69)	123.6(3)
C(42)-C(41)-C(40)	120.3(4)	C(72)-C(71)-C(70)	119.7(3)
C(43)-C(42)-C(41)	118.3(3)	C(73)-C(72)-C(71)	118.9(3)
C(42)-C(43)-C(44)	120.9(4)	C(72)-C(73)-C(74)	120.4(3)
C(43)-C(44)-C(39)	123.0(4)	C(73)-C(74)-C(69)	123.1(3)
C(46)-C(45)-C(50)	114.0(3)	C(80)-C(75)-C(76)	114.1(3)
C(46)-C(45)-B(1)	122.2(3)	C(80)-C(75)-B(2)	122.6(3)
C(50)-C(45)-B(1)	123.7(3)	C(76)-C(75)-B(2)	123.3(3)
C(47)-C(46)-C(45)	123.4(4)	C(77)-C(76)-C(75)	123.6(3)
C(48)-C(47)-C(46)	119.6(4)	C(78)-C(77)-C(76)	119.6(3)
C(49)-C(48)-C(47)	119.8(4)	C(79)-C(78)-C(77)	118.9(3)
C(48)-C(49)-C(50)	119.5(4)	C(78)-C(79)-C(80)	120.8(3)
C(49)-C(50)-C(45)	123.7(4)	C(79)-C(80)-C(75)	123.0(3)
C(56)-C(51)-C(52)	114.6(3)	N(7)-C(81)-C(82)	178.6(5)
C(56)-C(51)-B(1)	121.4(3)	C(85)-O(1)-C(84)	115.7(7)
C(52)-C(51)-B(1)	124.0(3)	C(83)-C(84)-O(1)	114.9(8)
C(53)-C(52)-C(51)	122.5(3)	O(1)-C(85)-C(86)	107.3(6)
C(54)-C(53)-C(52)	120.9(3)		

**Tabelle 8.10.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (4).**

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	17(1)	19(1)	16(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
N(1)	15(1)	22(2)	18(1)	2(1)	0(1)	0(1)
N(2)	16(1)	18(1)	22(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
N(3)	27(2)	27(2)	20(1)	2(1)	1(1)	-5(1)
N(4)	26(1)	20(2)	15(1)	1(1)	1(1)	2(1)
N(5)	20(1)	20(1)	19(1)	0(1)	-2(1)	-1(1)
N(6)	21(1)	21(2)	16(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
C(1)	25(2)	27(2)	20(2)	1(1)	5(1)	-6(1)
C(2)	18(1)	23(2)	19(1)	2(1)	1(1)	1(1)
C(3)	21(2)	32(2)	22(2)	4(2)	5(1)	3(2)
C(4)	26(2)	37(2)	18(2)	0(1)	7(1)	7(2)
C(5)	34(2)	24(2)	19(2)	-3(1)	3(1)	6(2)
C(6)	23(2)	21(2)	19(1)	-2(1)	-2(1)	3(1)
C(7)	31(2)	24(2)	21(2)	-4(1)	0(1)	-3(2)
C(8)	44(2)	19(2)	32(2)	1(1)	-3(2)	1(2)
C(9)	34(2)	20(2)	17(1)	2(1)	-2(1)	7(2)
C(10)	42(2)	30(2)	21(2)	-1(1)	0(1)	13(2)
C(11)	24(2)	45(2)	25(2)	3(2)	2(1)	15(2)
C(12)	19(2)	38(2)	24(2)	0(1)	-2(1)	4(2)
C(13)	19(1)	24(2)	18(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
C(14)	19(2)	23(2)	26(2)	-3(1)	-2(1)	-1(1)
C(15)	25(2)	22(2)	23(2)	1(1)	3(1)	-2(1)
C(16)	38(2)	19(2)	24(2)	-4(1)	4(1)	0(2)
C(17)	33(2)	20(2)	29(2)	0(1)	0(1)	-5(2)
C(18)	29(2)	18(2)	37(2)	1(2)	-2(1)	4(2)
C(19)	44(2)	34(2)	28(2)	-3(2)	7(2)	-19(2)
C(20)	72(3)	45(3)	29(2)	-1(2)	13(2)	-28(2)
C(21)	35(2)	42(3)	48(2)	-8(2)	8(2)	-20(2)
C(22)	63(3)	28(2)	35(2)	-1(2)	5(2)	-19(2)
C(23)	23(2)	24(2)	21(2)	2(1)	-4(1)	1(1)
C(24)	27(2)	33(2)	22(2)	2(1)	-5(1)	0(2)
C(25)	27(2)	45(3)	19(2)	0(1)	5(1)	4(2)
C(26)	20(2)	42(2)	23(2)	-1(2)	0(1)	3(2)
C(27)	19(2)	25(2)	22(2)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(28)	20(1)	21(2)	19(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C(29)	23(2)	27(2)	22(2)	2(1)	0(1)	2(1)
C(30)	21(2)	28(2)	28(2)	-1(1)	-4(1)	3(2)
C(31)	26(2)	25(2)	21(2)	1(1)	-4(1)	2(2)
C(32)	24(2)	21(2)	18(1)	0(1)	-4(1)	5(1)
B(1)	22(2)	25(2)	28(2)	-1(2)	0(1)	1(2)
C(33)	24(2)	20(2)	29(2)	-3(1)	2(1)	-1(1)
C(34)	32(2)	24(2)	28(2)	-5(1)	2(1)	-6(2)
C(35)	44(2)	29(2)	29(2)	-6(2)	8(2)	-5(2)
C(36)	41(2)	19(2)	43(2)	-3(2)	15(2)	-5(2)
C(37)	25(2)	35(2)	44(2)	-3(2)	3(2)	-1(2)
C(38)	26(2)	34(2)	32(2)	-5(2)	-1(1)	-2(2)
C(39)	20(2)	27(2)	27(2)	-3(1)	3(1)	-1(1)
C(40)	32(2)	33(2)	33(2)	-4(2)	3(1)	11(2)
C(41)	38(2)	51(3)	33(2)	-1(2)	-2(2)	20(2)
C(42)	22(2)	68(3)	28(2)	-5(2)	-1(1)	5(2)
C(43)	38(2)	49(3)	30(2)	-9(2)	1(2)	-14(2)
C(44)	38(2)	32(2)	31(2)	-5(2)	-1(2)	-9(2)
C(45)	20(2)	23(2)	42(2)	-5(2)	-5(1)	-4(1)
C(46)	29(2)	21(2)	66(3)	-1(2)	13(2)	-3(2)
C(47)	24(2)	27(2)	105(4)	-8(2)	15(2)	-5(2)
C(48)	25(2)	25(2)	105(4)	-4(2)	-20(2)	-3(2)
C(49)	43(2)	27(2)	58(3)	-3(2)	-30(2)	-2(2)
C(50)	33(2)	24(2)	39(2)	-2(2)	-14(2)	-4(2)
C(51)	23(2)	24(2)	20(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
C(52)	23(2)	26(2)	22(1)	2(1)	-3(1)	1(2)
C(53)	25(2)	32(2)	26(2)	2(1)	-2(1)	-6(2)
C(54)	33(2)	24(2)	29(2)	-2(1)	2(1)	-9(2)



C(55)	34(2)	24(2)	32(2)	-6(2)	6(2)	0(2)
C(56)	26(2)	25(2)	26(2)	-3(1)	3(1)	-3(2)
B(2)	24(2)	18(2)	22(2)	1(1)	3(1)	1(2)
C(57)	25(2)	20(2)	19(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
C(58)	28(2)	23(2)	24(2)	-4(1)	6(1)	1(2)
C(59)	34(2)	23(2)	29(2)	-7(1)	9(1)	-3(2)
C(60)	45(2)	27(2)	30(2)	2(2)	11(2)	10(2)
C(61)	34(2)	30(2)	29(2)	1(2)	2(1)	11(2)
C(62)	28(2)	28(2)	26(2)	-1(1)	0(1)	6(2)
C(63)	23(2)	17(2)	21(2)	2(1)	-3(1)	3(1)
C(64)	24(2)	22(2)	24(2)	-1(1)	3(1)	1(1)
C(65)	21(2)	29(2)	36(2)	5(2)	2(1)	-1(2)
C(66)	24(2)	23(2)	35(2)	-2(1)	-5(1)	-2(2)
C(67)	31(2)	21(2)	24(2)	-3(1)	-3(1)	5(2)
C(68)	27(2)	21(2)	18(1)	-1(1)	-2(1)	4(1)
C(69)	23(1)	21(2)	20(1)	-3(1)	1(1)	-5(1)
C(70)	27(2)	25(2)	21(2)	-2(1)	-3(1)	-3(2)
C(71)	36(2)	26(2)	26(2)	2(1)	-1(1)	-6(2)
C(72)	35(2)	28(2)	26(2)	-3(1)	8(1)	-10(2)
C(73)	27(2)	32(2)	35(2)	-6(1)	7(1)	-1(2)
C(74)	31(2)	21(2)	31(2)	0(2)	6(1)	2(2)
C(75)	25(2)	17(2)	21(1)	-5(1)	2(1)	1(1)
C(76)	29(2)	25(2)	22(2)	0(1)	0(1)	-1(2)
C(77)	42(2)	29(2)	23(2)	3(1)	1(2)	0(2)
C(78)	39(2)	37(2)	29(2)	-2(2)	-10(2)	6(2)
C(79)	31(2)	25(2)	35(2)	-5(2)	-9(1)	0(2)
C(80)	26(2)	22(2)	26(2)	-2(1)	-2(1)	-1(1)
N(7)	88(3)	52(3)	54(2)	12(2)	-4(2)	-24(2)
C(81)	60(3)	40(3)	32(2)	1(2)	1(2)	-1(2)
C(82)	67(3)	54(3)	52(3)	-8(2)	23(2)	-17(3)

Tabelle 8.10.5

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (4).**

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6167	1014	1531	28
H(1B)	6985	804	1709	28
H(3)	5891	1771	2364	30
H(4)	6030	3110	2866	32
H(5)	6870	4251	2657	30
H(7A)	8254	4004	1977	30
H(7B)	7695	4850	2012	30
H(8A)	6923	5251	1422	38
H(8B)	7096	5163	840	38
H(10)	5589	5119	1173	37
H(11)	4641	4085	1012	37
H(12)	4893	2533	797	32
H(14A)	6337	1729	346	27
H(14B)	5838	1286	758	27
H(16A)	7510	11	132	40
H(16B)	7493	1127	154	40
H(16C)	6758	553	69	40
H(17A)	6155	-107	822	41
H(17B)	6680	-424	1286	41
H(17C)	6784	-845	736	41
H(18A)	7888	316	1425	42
H(18B)	8264	718	941	42
H(18C)	8042	-359	963	42

H(20A)	8710	5328	434	73
H(20B)	7890	4983	398	73
H(20C)	8530	4236	448	73
H(21A)	9104	3870	1293	62
H(21B)	9097	4662	1717	62
H(21C)	9463	4864	1195	62
H(22A)	8201	5955	1652	63
H(22B)	7840	6196	1107	63
H(22C)	8695	6279	1206	63
H(23)	6972	3247	-13	27
H(24)	7450	3076	-799	33
H(25)	8619	2502	-858	36
H(26)	9283	2089	-118	34
H(29)	9857	1855	605	29
H(30)	10335	1392	1400	31
H(31)	9598	1489	2095	29
H(32)	8451	2105	1985	26
H(34)	9745	3266	2320	33
H(35)	10677	3286	1771	41
H(36)	11857	3590	2073	41
H(37)	12084	3884	2931	41
H(38)	11155	3840	3481	37
H(40)	10124	2040	3968	39
H(41)	10795	1944	4726	49
H(42)	11122	3302	5174	48
H(43)	10711	4735	4864	47
H(44)	10035	4830	4109	40
H(46)	8650	4408	3932	46
H(47)	7926	5722	3830	62
H(48)	7982	6631	3104	63
H(49)	8807	6254	2501	53
H(50)	9523	4941	2607	39
H(52)	8147	3247	3209	29
H(53)	7451	1936	3033	33
H(54)	7987	500	2882	35
H(55)	9251	395	2920	36
H(56)	9944	1698	3113	30
H(58)	4589	1061	8434	30
H(59)	5143	-340	8256	34
H(60)	6362	-577	8486	40
H(61)	6999	601	8930	37
H(62)	6425	1969	9140	33
H(64)	6164	3436	8542	28
H(65)	6902	4696	8733	34
H(66)	6831	5480	9506	33
H(67)	5938	5022	10050	31
H(68)	5172	3796	9841	26
H(70)	5126	1157	9699	29
H(71)	4455	668	10359	35
H(72)	3414	1490	10556	35
H(73)	3107	2845	10105	37
H(74)	3793	3339	9456	33
H(76)	5107	3862	8177	30
H(77)	4320	4365	7526	38
H(78)	3147	3746	7443	42
H(79)	2794	2635	8020	37
H(80)	3568	2174	8685	30
H(82A)	5146	-1163	2830	86
H(82B)	5813	-1780	3040	86
H(82C)	5528	-1875	2463	86
H(83A)	9016	10122	3907	214
H(83B)	9369	10014	4466	214
H(83C)	8557	10377	4382	214
H(84A)	8620	8838	4630	153
H(84B)	9034	8601	4133	153
H(85A)	7760	7702	4325	121
H(85B)	8208	7588	3826	121
H(86A)	6701	8150	3850	195
H(86B)	7002	7298	3533	195
H(86C)	7137	8349	3356	195

**Tabelle 8.10.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(L-N<sup>4</sup>Bu<sub>2</sub>)(bipy)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN·Et<sub>2</sub>O (4).**

Summenformel	C <sub>86</sub> H <sub>93</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>7</sub> O	
Molmasse	1318.14	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zelldimensionen	$a = 19.1389(12)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.5081(12)$ Å	$\beta = 94.385(6)^\circ$
	$c = 26.6702(12)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	7383.8(8) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.186 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.256 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.61 x 0.43 x 0.39 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.62 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	111724	
Unabhängige Reflexe	15024 (Rint = 0.1042)	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0.9069 und 0.8596	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Parameter aus Nr. 2422	
Strukturlösungsprogramm	entfällt	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	15024 / 0 / 858	
Endgültige R-Werte [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0453, wR2 = 0.1077	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0946, wR2 = 0.1256	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.07P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.808	
Größtes Maximum und Minimum	0.533 und -0.269 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F<sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F<sup>2</sup>) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 8.10.7

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^+\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (4).

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	7523(1)	2914(1)	1062(1)	54(1)
N(1)	6837(1)	1527(1)	1043(1)	59(1)
N(2)	7164(1)	2898(1)	1790(1)	56(1)
N(3)	7634(1)	4507(1)	1320(1)	63(1)
N(4)	6496(1)	3418(1)	920(1)	60(1)
N(5)	7901(1)	2846(1)	331(1)	55(1)
N(6)	8555(1)	2406(1)	1211(1)	56(1)
C(1)	6651(2)	1411(2)	1568(1)	79(1)
C(2)	6691(1)	2262(2)	1892(1)	62(1)
C(3)	6266(1)	2380(2)	2285(1)	77(1)
C(4)	6334(2)	3168(2)	2569(1)	83(1)
C(5)	6801(2)	3834(2)	2450(1)	78(1)
C(6)	7204(1)	3691(2)	2055(1)	62(1)
C(7)	7710(2)	4388(2)	1878(1)	77(1)
C(8)	6940(2)	4934(2)	1173(1)	82(1)
C(9)	6346(1)	4273(2)	1068(1)	64(1)
C(10)	5664(2)	4541(2)	1112(1)	78(1)
C(11)	5133(2)	3923(3)	1016(1)	86(1)
C(12)	5290(1)	3031(2)	892(1)	79(1)
C(13)	5982(1)	2794(2)	850(1)	66(1)
C(14)	6207(1)	1838(2)	724(1)	78(1)
C(15)	7093(1)	594(2)	844(1)	68(1)
C(16)	7170(2)	644(2)	282(1)	92(1)
C(17)	6580(2)	-188(2)	943(1)	95(1)
C(18)	7804(2)	369(2)	1101(2)	99(1)
C(19)	8217(2)	5141(2)	1152(1)	76(1)
C(20)	8179(2)	5145(3)	580(1)	113(1)
C(21)	8928(2)	4765(3)	1343(2)	108(1)
C(22)	8147(2)	6131(2)	1341(2)	101(1)
C(23)	7542(1)	3055(2)	-104(1)	65(1)
C(24)	7809(1)	2941(2)	-560(1)	78(1)
C(25)	8476(2)	2600(3)	-574(1)	89(1)
C(26)	8852(1)	2386(2)	-132(1)	78(1)
C(27)	8559(1)	2516(2)	315(1)	57(1)
C(28)	8925(1)	2280(2)	806(1)	54(1)
C(29)	9599(1)	1936(2)	853(1)	67(1)
C(30)	9889(1)	1682(2)	1319(1)	74(1)
C(31)	9505(1)	1785(2)	1729(1)	69(1)
C(32)	8849(1)	2153(2)	1663(1)	61(1)
B(1)	9686(2)	3611(2)	3348(1)	63(1)
C(33)	10328(1)	3636(2)	2974(1)	66(1)
C(34)	10213(2)	3504(2)	2458(1)	78(1)
C(35)	10742(2)	3505(2)	2133(1)	96(1)
C(36)	11423(2)	3628(2)	2319(2)	99(1)
C(37)	11564(2)	3769(2)	2815(2)	100(1)
C(38)	11028(2)	3765(2)	3140(1)	84(1)
C(39)	10050(1)	3505(2)	3927(1)	67(1)
C(40)	10278(2)	2678(2)	4141(1)	79(1)
C(41)	10675(2)	2626(3)	4596(1)	98(1)
C(42)	10856(2)	3400(3)	4863(1)	102(1)
C(43)	10626(2)	4223(3)	4678(1)	105(1)
C(44)	10231(2)	4275(2)	4223(1)	91(1)
C(45)	9204(1)	4546(2)	3291(1)	68(1)
C(46)	8736(2)	4775(2)	3654(2)	90(1)
C(47)	8290(2)	5538(2)	3600(2)	105(1)
C(48)	8308(2)	6102(3)	3189(2)	110(1)
C(49)	8765(2)	5911(2)	2831(2)	98(1)
C(50)	9198(2)	5149(2)	2883(1)	77(1)
C(51)	9183(1)	2711(2)	3184(1)	62(1)
C(52)	8453(1)	2736(2)	3129(1)	68(1)
C(53)	8044(2)	1964(2)	3006(1)	79(1)

C(54)	8355(2)	1133(2)	2923(1)	88(1)
C(55)	9073(2)	1076(2)	2964(1)	85(1)
C(56)	9472(2)	1849(2)	3089(1)	73(1)
B(2)	5043(1)	2566(2)	8990(1)	58(1)
C(57)	5479(1)	1655(2)	8831(1)	60(1)
C(58)	5146(2)	926(2)	8568(1)	72(1)
C(59)	5481(2)	111(2)	8463(1)	86(1)
C(60)	6180(2)	0(2)	8607(1)	95(1)
C(61)	6528(2)	687(2)	8861(1)	91(1)
C(62)	6183(2)	1500(2)	8974(1)	77(1)
C(63)	5578(1)	3424(2)	9157(1)	58(1)
C(64)	6100(1)	3717(2)	8852(1)	68(1)
C(65)	6531(1)	4463(2)	8968(1)	77(1)
C(66)	6472(2)	4947(2)	9407(1)	83(1)
C(67)	5971(2)	4680(2)	9724(1)	74(1)
C(68)	5539(1)	3935(2)	9598(1)	63(1)
C(69)	4590(1)	2266(2)	9469(1)	59(1)
C(70)	4751(1)	1497(2)	9770(1)	64(1)
C(71)	4363(2)	1227(2)	10160(1)	76(1)
C(72)	3786(2)	1732(2)	10270(1)	86(1)
C(73)	3614(2)	2505(2)	9994(1)	87(1)
C(74)	4013(2)	2763(2)	9606(1)	76(1)
C(75)	4498(1)	2884(2)	8509(1)	59(1)
C(76)	4674(2)	3505(2)	8139(1)	71(1)
C(77)	4218(2)	3767(2)	7736(1)	90(1)
C(78)	3560(2)	3401(2)	7677(1)	93(1)
C(79)	3361(2)	2777(2)	8024(1)	88(1)
C(80)	3818(1)	2532(2)	8429(1)	74(1)
N(7)	6497(4)	-52(4)	2500(2)	213(3)
C(81)	6126(4)	-566(4)	2625(2)	144(2)
C(82)	5619(3)	-1236(4)	2752(2)	175(2)
O(1)	8372(6)	8985(9)	4160(4)	368(5)
C(83)	9634(9)	9902(12)	4645(6)	441(10)
C(84)	9002(8)	9588(10)	4279(5)	332(6)
C(85)	7885(6)	8190(8)	4060(4)	264(4)
C(86)	7144(8)	7972(10)	3698(6)	390(8)

**Tabelle 8.10.8 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Fe(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bipy)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN·Et<sub>2</sub>O (4).**

Fe(1)-N(4)	2.1046(18)	C(4)-C(5)	1.370(4)
Fe(1)-N(2)	2.108(2)	C(5)-C(6)	1.367(4)
Fe(1)-N(6)	2.1163(18)	C(6)-C(7)	1.501(4)
Fe(1)-N(5)	2.131(2)	C(8)-C(9)	1.497(4)
Fe(1)-N(1)	2.4014(19)	C(9)-C(10)	1.376(4)
Fe(1)-N(3)	2.417(2)	C(10)-C(11)	1.363(4)
N(1)-C(1)	1.480(3)	C(11)-C(12)	1.374(4)
N(1)-C(14)	1.493(3)	C(12)-C(13)	1.380(4)
N(1)-C(15)	1.546(3)	C(13)-C(14)	1.498(4)
N(2)-C(2)	1.336(3)	C(15)-C(18)	1.512(4)
N(2)-C(6)	1.351(3)	C(15)-C(16)	1.521(4)
N(3)-C(8)	1.492(3)	C(15)-C(17)	1.537(4)
N(3)-C(7)	1.494(4)	C(19)-C(20)	1.520(5)
N(3)-C(19)	1.539(3)	C(19)-C(21)	1.517(5)
N(4)-C(13)	1.341(3)	C(19)-C(22)	1.531(4)
N(4)-C(9)	1.340(3)	C(23)-C(24)	1.365(4)
N(5)-C(23)	1.338(3)	C(24)-C(25)	1.372(4)
N(5)-C(27)	1.352(3)	C(25)-C(26)	1.371(4)
N(6)-C(32)	1.343(3)	C(26)-C(27)	1.368(4)
N(6)-C(28)	1.347(3)	C(27)-C(28)	1.478(3)
C(1)-C(2)	1.506(4)	C(28)-C(29)	1.379(3)
C(2)-C(3)	1.384(4)	C(29)-C(30)	1.371(4)
C(3)-C(4)	1.373(4)	C(30)-C(31)	1.373(4)

C(31)–C(32)	1.365(3)	B(2)–C(75)	1.656(4)
B(1)–C(45)	1.641(4)	C(57)–C(62)	1.390(4)
B(1)–C(33)	1.642(4)	C(57)–C(58)	1.396(4)
B(1)–C(39)	1.652(4)	C(58)–C(59)	1.384(4)
B(1)–C(51)	1.661(4)	C(59)–C(60)	1.373(5)
C(33)–C(38)	1.391(4)	C(60)–C(61)	1.352(5)
C(33)–C(34)	1.392(4)	C(61)–C(62)	1.396(4)
C(34)–C(35)	1.382(4)	C(63)–C(68)	1.399(3)
C(35)–C(36)	1.370(5)	C(63)–C(64)	1.400(4)
C(36)–C(37)	1.344(5)	C(64)–C(65)	1.380(4)
C(37)–C(38)	1.392(5)	C(65)–C(66)	1.378(4)
C(39)–C(40)	1.384(4)	C(66)–C(67)	1.381(4)
C(39)–C(44)	1.396(4)	C(67)–C(68)	1.386(4)
C(40)–C(41)	1.384(5)	C(69)–C(70)	1.395(3)
C(41)–C(42)	1.361(5)	C(69)–C(74)	1.390(4)
C(42)–C(43)	1.352(5)	C(70)–C(71)	1.380(4)
C(43)–C(44)	1.382(5)	C(71)–C(72)	1.375(4)
C(45)–C(46)	1.409(4)	C(72)–C(73)	1.368(5)
C(45)–C(50)	1.396(4)	C(73)–C(74)	1.385(4)
C(46)–C(47)	1.398(5)	C(75)–C(80)	1.400(4)
C(47)–C(48)	1.370(6)	C(75)–C(76)	1.396(4)
C(48)–C(49)	1.373(6)	C(76)–C(77)	1.385(4)
C(49)–C(50)	1.382(4)	C(77)–C(78)	1.366(5)
C(51)–C(52)	1.393(4)	C(78)–C(79)	1.370(5)
C(51)–C(56)	1.398(4)	C(79)–C(80)	1.382(4)
C(52)–C(53)	1.390(4)	N(7)–C(81)	1.099(7)
C(53)–C(54)	1.369(4)	C(81)–C(82)	1.432(8)
C(54)–C(55)	1.372(4)	O(1)–C(84)	1.503(14)
C(55)–C(56)	1.384(4)	O(1)–C(85)	1.495(12)
B(2)–C(57)	1.637(4)	C(83)–C(84)	1.562(17)
B(2)–C(63)	1.652(4)	C(85)–C(86)	1.684(16)
B(2)–C(69)	1.657(4)		

N(4)–Fe(1)–N(2)	78.71(8)	C(32)–N(6)–Fe(1)	125.69(16)
N(4)–Fe(1)–N(6)	179.59(8)	C(28)–N(6)–Fe(1)	115.94(15)
N(2)–Fe(1)–N(6)	100.89(7)	N(1)–C(1)–C(2)	116.4(2)
N(4)–Fe(1)–N(5)	103.18(7)	N(2)–C(2)–C(3)	121.1(2)
N(2)–Fe(1)–N(5)	176.64(7)	N(2)–C(2)–C(1)	117.0(2)
N(6)–Fe(1)–N(5)	77.22(7)	C(3)–C(2)–C(1)	121.9(2)
N(4)–Fe(1)–N(1)	77.64(7)	C(4)–C(3)–C(2)	119.0(3)
N(2)–Fe(1)–N(1)	78.11(7)	C(3)–C(4)–C(5)	119.7(3)
N(6)–Fe(1)–N(1)	102.30(7)	C(6)–C(5)–C(4)	119.2(3)
N(5)–Fe(1)–N(1)	99.51(7)	N(2)–C(6)–C(5)	121.4(2)
N(4)–Fe(1)–N(3)	77.25(8)	N(2)–C(6)–C(7)	114.9(2)
N(2)–Fe(1)–N(3)	77.04(7)	C(5)–C(6)–C(7)	123.7(2)
N(6)–Fe(1)–N(3)	102.67(7)	N(3)–C(7)–C(6)	112.1(2)
N(5)–Fe(1)–N(3)	106.03(7)	N(3)–C(8)–C(9)	115.6(2)
N(1)–Fe(1)–N(3)	147.51(7)	N(4)–C(9)–C(10)	120.9(3)
C(1)–N(1)–C(14)	109.3(2)	N(4)–C(9)–C(8)	118.1(2)
C(1)–N(1)–C(15)	109.3(2)	C(10)–C(9)–C(8)	121.0(3)
C(14)–N(1)–C(15)	109.4(2)	C(9)–C(10)–C(11)	119.7(3)
C(1)–N(1)–Fe(1)	104.26(14)	C(10)–C(11)–C(12)	119.4(3)
C(14)–N(1)–Fe(1)	100.08(15)	C(13)–C(12)–C(11)	118.9(3)
C(15)–N(1)–Fe(1)	123.61(15)	N(4)–C(13)–C(12)	121.3(3)
C(2)–N(2)–C(6)	119.5(2)	N(4)–C(13)–C(14)	115.8(2)
C(2)–N(2)–Fe(1)	118.02(16)	C(12)–C(13)–C(14)	122.9(3)
C(6)–N(2)–Fe(1)	117.69(16)	C(13)–C(14)–N(1)	112.7(2)
C(8)–N(3)–C(7)	109.0(2)	C(18)–C(15)–C(16)	107.7(3)
C(8)–N(3)–C(19)	109.0(2)	C(18)–C(15)–N(1)	109.4(2)
C(7)–N(3)–C(19)	110.1(2)	C(16)–C(15)–N(1)	110.7(2)
C(8)–N(3)–Fe(1)	105.36(15)	C(18)–C(15)–C(17)	109.1(3)
C(7)–N(3)–Fe(1)	99.97(14)	C(16)–C(15)–C(17)	108.4(2)
C(19)–N(3)–Fe(1)	122.55(16)	N(1)–C(15)–C(17)	111.4(2)
C(13)–N(4)–C(9)	119.6(2)	C(20)–C(19)–C(21)	118.0(3)
C(13)–N(4)–Fe(1)	117.14(16)	C(20)–C(19)–N(3)	108.4(2)
C(9)–N(4)–Fe(1)	119.19(17)	C(21)–C(19)–N(3)	109.7(2)
C(23)–N(5)–C(27)	118.0(2)	C(20)–C(19)–C(22)	109.1(3)
C(23)–N(5)–Fe(1)	126.60(16)	C(21)–C(19)–C(22)	109.0(3)
C(27)–N(5)–Fe(1)	115.31(15)	N(3)–C(19)–C(22)	112.4(2)
C(32)–N(6)–C(28)	118.26(19)	N(5)–C(23)–C(24)	123.0(2)

C(23)-C(24)-C(25)	118.7(2)	C(54)-C(53)-C(52)	120.2(3)
C(24)-C(25)-C(26)	119.1(3)	C(53)-C(54)-C(55)	119.0(3)
C(27)-C(26)-C(25)	119.7(2)	C(54)-C(55)-C(56)	120.0(3)
N(5)-C(27)-C(26)	121.5(2)	C(55)-C(56)-C(51)	123.4(3)
N(5)-C(27)-C(28)	115.7(2)	C(57)-B(2)-C(63)	111.1(2)
C(26)-C(27)-C(28)	122.8(2)	C(57)-B(2)-C(69)	107.16(19)
N(6)-C(28)-C(29)	121.4(2)	C(63)-B(2)-C(69)	110.0(2)
N(6)-C(28)-C(27)	115.85(19)	C(57)-B(2)-C(75)	109.2(2)
C(29)-C(28)-C(27)	122.7(2)	C(63)-B(2)-C(75)	109.82(19)
C(28)-C(29)-C(30)	119.4(2)	C(69)-B(2)-C(75)	109.6(2)
C(29)-C(30)-C(31)	119.2(2)	C(62)-C(57)-C(58)	114.3(2)
C(32)-C(31)-C(30)	118.9(2)	C(62)-C(57)-B(2)	124.2(2)
N(6)-C(32)-C(31)	122.7(2)	C(58)-C(57)-B(2)	121.3(2)
C(45)-B(1)-C(33)	111.5(2)	C(59)-C(58)-C(57)	123.2(3)
C(45)-B(1)-C(39)	111.0(2)	C(60)-C(59)-C(58)	120.0(3)
C(33)-B(1)-C(39)	106.7(2)	C(61)-C(60)-C(59)	119.1(3)
C(45)-B(1)-C(51)	108.4(2)	C(60)-C(61)-C(62)	120.6(3)
C(33)-B(1)-C(51)	107.7(2)	C(61)-C(62)-C(57)	122.8(3)
C(39)-B(1)-C(51)	111.6(2)	C(68)-C(63)-C(64)	114.5(2)
C(38)-C(33)-C(34)	114.2(3)	C(68)-C(63)-B(2)	123.6(2)
C(38)-C(33)-B(1)	123.9(3)	C(64)-C(63)-B(2)	121.9(2)
C(34)-C(33)-B(1)	121.9(2)	C(65)-C(64)-C(63)	123.3(3)
C(35)-C(34)-C(33)	123.4(3)	C(66)-C(65)-C(64)	120.2(3)
C(36)-C(35)-C(34)	119.8(4)	C(65)-C(66)-C(67)	118.8(3)
C(37)-C(36)-C(35)	119.2(3)	C(66)-C(67)-C(68)	120.0(3)
C(36)-C(37)-C(38)	120.8(4)	C(67)-C(68)-C(63)	123.1(3)
C(33)-C(38)-C(37)	122.6(3)	C(70)-C(69)-C(74)	114.2(2)
C(40)-C(39)-C(44)	113.9(3)	C(70)-C(69)-B(2)	123.2(2)
C(40)-C(39)-B(1)	124.2(2)	C(74)-C(69)-B(2)	122.6(2)
C(44)-C(39)-B(1)	121.5(3)	C(71)-C(70)-C(69)	123.5(3)
C(39)-C(40)-C(41)	122.8(3)	C(72)-C(71)-C(70)	119.8(3)
C(42)-C(41)-C(40)	121.1(3)	C(71)-C(72)-C(73)	119.1(3)
C(43)-C(42)-C(41)	118.3(3)	C(72)-C(73)-C(74)	120.0(3)
C(42)-C(43)-C(44)	120.6(4)	C(73)-C(74)-C(69)	123.3(3)
C(43)-C(44)-C(39)	123.2(3)	C(80)-C(75)-C(76)	113.5(2)
C(46)-C(45)-C(50)	114.8(3)	C(80)-C(75)-B(2)	122.7(2)
C(46)-C(45)-B(1)	120.9(3)	C(76)-C(75)-B(2)	123.7(2)
C(50)-C(45)-B(1)	124.2(3)	C(77)-C(76)-C(75)	123.6(3)
C(47)-C(46)-C(45)	122.1(3)	C(78)-C(77)-C(76)	120.3(3)
C(48)-C(47)-C(46)	120.2(4)	C(79)-C(78)-C(77)	118.7(3)
C(47)-C(48)-C(49)	119.5(3)	C(78)-C(79)-C(80)	120.4(3)
C(50)-C(49)-C(48)	120.1(4)	C(79)-C(80)-C(75)	123.5(3)
C(49)-C(50)-C(45)	123.3(3)	N(7)-C(81)-C(82)	175.8(7)
C(52)-C(51)-C(56)	114.3(2)	C(84)-O(1)-C(85)	165.0(11)
C(52)-C(51)-B(1)	124.3(2)	C(83)-C(84)-O(1)	150.6(14)
C(56)-C(51)-B(1)	121.4(2)	O(1)-C(85)-C(86)	137.2(10)
C(51)-C(52)-C(53)	123.0(3)		

**Tabelle 8.10.9 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (4).**

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (h a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	48(1)	63(1)	51(1)	-1(1)	5(1)	6(1)
N(1)	59(1)	57(1)	58(1)	-3(1)	3(1)	-2(1)
N(2)	57(1)	59(1)	53(1)	0(1)	4(1)	4(1)
N(3)	70(1)	60(1)	59(1)	-1(1)	4(1)	-5(1)
N(4)	55(1)	68(1)	57(1)	-1(1)	1(1)	8(1)
N(5)	52(1)	60(1)	53(1)	1(1)	1(1)	6(1)
N(6)	57(1)	61(1)	50(1)	-1(1)	1(1)	5(1)
C(1)	94(2)	75(2)	69(2)	-3(1)	18(2)	-22(2)
C(2)	60(1)	71(2)	56(2)	2(1)	9(1)	0(1)
C(3)	69(2)	94(2)	69(2)	7(2)	20(1)	-2(1)
C(4)	93(2)	97(2)	62(2)	0(2)	27(2)	20(2)
C(5)	100(2)	77(2)	57(2)	-4(1)	19(2)	16(2)
C(6)	74(2)	63(2)	49(2)	-3(1)	5(1)	6(1)
C(7)	97(2)	69(2)	65(2)	-9(1)	10(1)	-12(2)
C(8)	81(2)	63(2)	100(2)	5(2)	4(2)	9(1)
C(9)	71(2)	64(2)	56(2)	4(1)	3(1)	17(1)
C(10)	75(2)	85(2)	75(2)	8(2)	6(1)	32(2)
C(11)	61(2)	115(3)	83(2)	9(2)	4(1)	30(2)
C(12)	51(1)	106(2)	79(2)	2(2)	-3(1)	4(1)
C(13)	56(1)	79(2)	64(2)	-2(1)	-5(1)	5(1)
C(14)	62(2)	79(2)	91(2)	-15(2)	-9(1)	-1(1)
C(15)	79(2)	52(1)	75(2)	-7(1)	7(1)	-5(1)
C(16)	123(3)	68(2)	88(3)	-15(2)	28(2)	-1(2)
C(17)	116(3)	69(2)	102(3)	-11(2)	17(2)	-31(2)
C(18)	94(2)	59(2)	140(3)	-7(2)	-11(2)	11(2)
C(19)	86(2)	68(2)	75(2)	-4(1)	14(1)	-17(1)
C(20)	155(3)	99(3)	89(3)	-1(2)	31(2)	-43(2)
C(21)	82(2)	96(2)	149(4)	-1(2)	19(2)	-23(2)
C(22)	125(3)	70(2)	109(3)	-10(2)	18(2)	-26(2)
C(23)	59(1)	77(2)	59(2)	4(1)	-1(1)	10(1)
C(24)	74(2)	106(2)	53(2)	8(2)	-2(1)	15(2)
C(25)	79(2)	135(3)	54(2)	2(2)	9(1)	21(2)
C(26)	63(2)	117(2)	54(2)	2(2)	7(1)	19(2)
C(27)	51(1)	64(1)	54(2)	-3(1)	0(1)	4(1)
C(28)	52(1)	56(1)	55(2)	0(1)	2(1)	3(1)
C(29)	57(1)	81(2)	65(2)	-1(1)	6(1)	15(1)
C(30)	65(2)	85(2)	71(2)	0(1)	-7(1)	22(1)
C(31)	72(2)	73(2)	60(2)	2(1)	-10(1)	16(1)
C(32)	66(1)	68(2)	49(2)	-1(1)	-1(1)	9(1)
B(1)	65(2)	58(2)	67(2)	-7(1)	7(1)	-5(1)
C(33)	74(2)	49(1)	73(2)	-5(1)	7(1)	-7(1)
C(34)	89(2)	70(2)	76(2)	-9(1)	16(2)	-15(1)
C(35)	130(3)	77(2)	86(2)	-15(2)	39(2)	-21(2)
C(36)	104(3)	71(2)	130(4)	-13(2)	54(2)	-7(2)
C(37)	82(2)	98(2)	123(3)	-10(2)	28(2)	-8(2)
C(38)	69(2)	93(2)	91(2)	-7(2)	9(2)	-7(2)
C(39)	61(1)	72(2)	67(2)	-6(1)	10(1)	-2(1)
C(40)	76(2)	83(2)	78(2)	-1(2)	6(1)	15(1)
C(41)	88(2)	118(3)	88(3)	9(2)	4(2)	31(2)
C(42)	77(2)	153(4)	74(2)	-6(2)	2(2)	5(2)
C(43)	106(3)	124(3)	85(3)	-25(2)	-5(2)	-18(2)
C(44)	106(2)	82(2)	83(2)	-12(2)	-10(2)	-7(2)
C(45)	64(1)	54(1)	86(2)	-12(1)	0(1)	-9(1)
C(46)	80(2)	62(2)	130(3)	-6(2)	29(2)	-6(1)
C(47)	70(2)	69(2)	179(4)	-23(2)	28(2)	-8(2)
C(48)	73(2)	67(2)	183(5)	-23(3)	-32(2)	3(2)
C(49)	106(3)	70(2)	108(3)	-11(2)	-45(2)	4(2)
C(50)	87(2)	63(2)	77(2)	-10(1)	-21(2)	-2(1)
C(51)	72(2)	57(1)	56(2)	-1(1)	6(1)	-5(1)
C(52)	73(2)	64(2)	65(2)	0(1)	-5(1)	-7(1)
C(53)	76(2)	80(2)	79(2)	5(2)	-8(1)	-17(2)
C(54)	104(2)	70(2)	90(2)	-3(2)	8(2)	-28(2)
C(55)	106(2)	57(2)	95(2)	-8(2)	19(2)	-9(2)



C(56)	79(2)	60(2)	82(2)	-5(1)	13(1)	-5(1)
B(2)	65(2)	51(1)	58(2)	1(1)	7(1)	2(1)
C(57)	73(2)	56(1)	51(2)	2(1)	10(1)	4(1)
C(58)	84(2)	61(2)	73(2)	-8(1)	21(1)	-1(1)
C(59)	118(3)	63(2)	80(2)	-11(1)	30(2)	2(2)
C(60)	139(3)	70(2)	80(2)	4(2)	33(2)	37(2)
C(61)	98(2)	90(2)	85(2)	2(2)	7(2)	37(2)
C(62)	82(2)	72(2)	76(2)	-1(1)	0(1)	17(1)
C(63)	59(1)	54(1)	60(2)	4(1)	0(1)	5(1)
C(64)	63(1)	68(2)	72(2)	-2(1)	4(1)	0(1)
C(65)	62(2)	75(2)	94(2)	13(2)	1(1)	-4(1)
C(66)	78(2)	65(2)	102(3)	0(2)	-20(2)	-9(1)
C(67)	82(2)	63(2)	73(2)	-6(1)	-14(1)	3(1)
C(68)	73(2)	56(1)	60(2)	1(1)	-2(1)	4(1)
C(69)	66(1)	51(1)	59(2)	-3(1)	5(1)	-4(1)
C(70)	74(2)	60(2)	58(2)	-2(1)	1(1)	-4(1)
C(71)	96(2)	67(2)	65(2)	4(1)	4(2)	-14(2)
C(72)	101(2)	88(2)	71(2)	-2(2)	23(2)	-24(2)
C(73)	82(2)	89(2)	95(3)	-6(2)	28(2)	2(2)
C(74)	84(2)	66(2)	80(2)	5(1)	23(1)	7(1)
C(75)	65(1)	50(1)	62(2)	-2(1)	6(1)	0(1)
C(76)	77(2)	72(2)	63(2)	5(1)	2(1)	-5(1)
C(77)	110(3)	91(2)	67(2)	16(2)	-4(2)	-6(2)
C(78)	101(2)	93(2)	80(2)	3(2)	-21(2)	9(2)
C(79)	77(2)	86(2)	99(3)	-6(2)	-16(2)	-4(2)
C(80)	74(2)	64(2)	83(2)	4(1)	-4(1)	-5(1)
N(7)	311(8)	170(5)	158(5)	25(4)	19(5)	-77(5)
C(81)	214(6)	119(4)	102(4)	2(3)	33(3)	-11(4)
C(82)	201(6)	190(6)	142(5)	-13(4)	71(4)	-21(5)

Tabelle 8.10.10

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (4).**

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6959	948	1728	94
H(1B)	6177	1172	1560	94
H(3)	5941	1931	2355	92
H(4)	6063	3250	2841	99
H(5)	6842	4377	2635	93
H(7A)	7631	4976	2038	92
H(7B)	8184	4193	1980	92
H(8A)	6984	5306	875	98
H(8B)	6821	5345	1441	98
H(10)	5564	5141	1207	94
H(11)	4670	4104	1033	103
H(12)	4937	2595	838	95
H(14A)	6310	1819	373	93
H(14B)	5824	1415	766	93
H(16A)	7448	1172	209	138
H(16B)	6716	697	106	138
H(16C)	7397	95	175	138
H(17A)	6714	-736	772	143
H(17B)	6115	-12	820	143
H(17C)	6591	-306	1297	143
H(18A)	7949	-230	996	148
H(18B)	7777	373	1459	148
H(18C)	8139	821	1011	148
H(20A)	8528	5557	468	169
H(20B)	7723	5346	451	169

H(20C)	8264	4534	461	169
H(21A)	8961	4129	1248	163
H(21B)	8982	4816	1702	163
H(21C)	9290	5111	1198	163
H(22A)	8530	6495	1237	152
H(22B)	8155	6131	1701	152
H(22C)	7713	6389	1202	152
H(23)	7090	3287	-96	78
H(24)	7544	3092	-856	93
H(25)	8670	2515	-880	107
H(26)	9305	2153	-135	93
H(29)	9853	1877	572	81
H(30)	10341	1443	1355	89
H(31)	9689	1605	2047	83
H(32)	8594	2233	1943	74
H(34)	9755	3410	2324	93
H(35)	10637	3421	1790	115
H(36)	11784	3615	2105	119
H(37)	12023	3871	2942	120
H(38)	11144	3851	3482	101
H(40)	10158	2133	3971	95
H(41)	10821	2054	4720	118
H(42)	11130	3364	5166	122
H(43)	10735	4758	4859	126
H(44)	10078	4851	4109	110
H(46)	8722	4407	3938	107
H(47)	7981	5663	3844	126
H(48)	8012	6610	3154	132
H(49)	8783	6294	2553	117
H(50)	9501	5033	2633	92
H(52)	8229	3294	3178	81
H(53)	7559	2013	2979	95
H(54)	8083	616	2840	105
H(55)	9291	517	2907	102
H(56)	9957	1793	3112	88
H(58)	4676	992	8457	86
H(59)	5232	-362	8295	103
H(60)	6410	-541	8531	114
H(61)	7001	617	8961	109
H(62)	6435	1957	9153	92
H(64)	6160	3393	8558	82
H(65)	6861	4639	8748	93
H(66)	6765	5444	9489	100
H(67)	5923	5000	10021	89
H(68)	5207	3767	9818	76
H(70)	5141	1147	9705	77
H(71)	4492	706	10349	91
H(72)	3516	1549	10528	103
H(73)	3228	2857	10067	105
H(74)	3890	3297	9427	91
H(76)	5123	3757	8165	85
H(77)	4361	4193	7505	108
H(78)	3252	3572	7406	111
H(79)	2916	2516	7987	106
H(80)	3665	2111	8659	89
H(82A)	5220	-928	2871	262
H(82B)	5822	-1636	3009	262
H(82C)	5473	-1592	2459	262
H(83A)	9937	10291	4468	661
H(83B)	9889	9370	4770	661
H(83C)	9463	10237	4921	661
H(84A)	9252	9462	3984	398
H(84B)	8787	10184	4210	398
H(85A)	7757	8026	4394	316
H(85B)	8196	7702	3967	316
H(86A)	6748	8023	3896	585
H(86B)	7164	7360	3563	585
H(86C)	7098	8409	3427	585

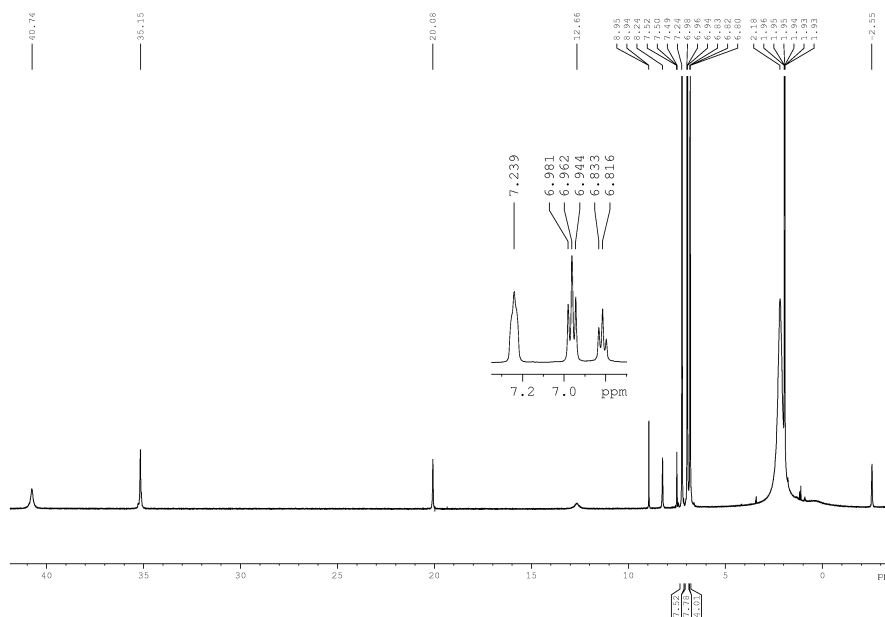


Abbildung 8.10.1: NMR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (4)

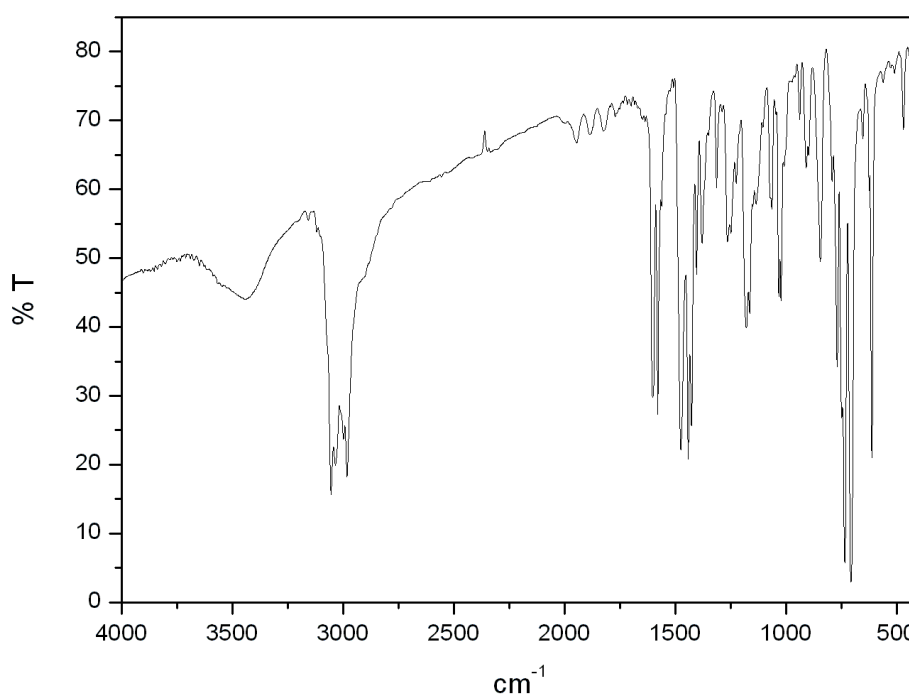


Abbildung 8.10.2: IR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (4).

### 8.11 [Fe(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(phen)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O (5a)

**Tabelle 8.11.1** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(phen)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O (5a).

Summenformel	C <sub>86</sub> H <sub>90</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>6</sub> O	
Molmasse	1301.11	
Temperatur	113(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbcn	
Zelldimensionen	$a = 18.2267(11)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.2114(10)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 20.7537(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	6888.9(7) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.255 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.273 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.54 x 0.42 x 0.41 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.69 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	48497	
Unabhängige Reflexe	7302 (R <sub>int</sub> = 0.0631)	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0.8964 und 0.8667	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Parameter aus 0426	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	7302 / 28 / 457	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0354, wR <sub>2</sub> = 0.0831	
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0600, wR <sub>2</sub> = 0.0903	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.055P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.938	
Größtes Maximum und Minimum	0.504 und -0.470 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR<sub>2</sub> und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R<sub>1</sub> basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F<sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F<sup>2</sup>) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 8.11.2

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (5a).

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Fe(1)	5000	2976(1)	7500	15(1)
N(1)	3908(1)	3198(1)	7933(1)	18(1)
N(2)	4714(1)	3771(1)	6943(1)	18(1)
N(3)	4689(1)	2170(1)	6935(1)	19(1)
C(1)	3527(1)	3572(1)	7382(1)	22(1)
C(2)	4042(1)	4067(1)	7029(1)	21(1)
C(3)	3872(1)	4754(1)	6792(1)	26(1)
C(4)	4403(1)	5148(1)	6464(1)	28(1)
C(5)	5096(1)	4850(1)	6388(1)	24(1)
C(6)	5235(1)	4155(1)	6635(1)	20(1)
C(7)	5950(1)	3766(1)	6557(1)	21(1)
C(8)	3376(1)	2619(1)	8229(1)	21(1)
C(9)	2716(1)	2990(1)	8558(1)	25(1)
C(10)	3772(1)	2143(1)	8727(1)	26(1)
C(11)	3075(1)	2113(1)	7706(1)	27(1)
C(12)	4373(1)	2188(1)	6353(1)	23(1)
C(13)	4194(1)	1551(1)	6014(1)	30(1)
C(14)	4343(1)	870(1)	6267(1)	31(1)
C(15)	4669(1)	829(1)	6879(1)	25(1)
C(16)	4831(1)	1494(1)	7193(1)	20(1)
C(17)	4844(1)	157(1)	7205(1)	31(1)
B(1)	7504(1)	395(1)	4949(1)	25(1)
C(18)	7255(1)	183(1)	5689(1)	28(1)
C(19)	6670(1)	-309(1)	5799(1)	38(1)
C(20)	6446(1)	-508(1)	6413(1)	49(1)
C(21)	6805(1)	-242(1)	6946(1)	51(1)
C(22)	7397(1)	224(1)	6861(1)	43(1)
C(23)	7609(1)	432(1)	6240(1)	33(1)
C(24)	6839(1)	790(1)	4544(1)	28(1)
C(25)	6120(1)	895(1)	4767(1)	35(1)
C(26)	5581(1)	1226(1)	4388(1)	44(1)
C(27)	5733(1)	1465(1)	3775(1)	46(1)
C(28)	6438(1)	1379(1)	3538(1)	41(1)
C(29)	6975(1)	1054(1)	3919(1)	34(1)
C(30)	7740(1)	-385(1)	4607(1)	23(1)
C(31)	7505(1)	-624(1)	4003(1)	26(1)
C(32)	7718(1)	-1297(1)	3742(1)	35(1)
C(33)	8176(1)	-1760(1)	4080(1)	37(1)
C(34)	8423(1)	-1546(1)	4681(1)	33(1)
C(35)	8206(1)	-876(1)	4933(1)	29(1)
C(36)	8204(1)	967(1)	4983(1)	25(1)
C(37)	8941(1)	759(1)	4944(1)	27(1)
C(38)	9519(1)	1246(1)	5039(1)	32(1)
C(39)	9378(1)	1975(1)	5187(1)	37(1)
C(40)	8655(1)	2204(1)	5220(1)	38(1)
C(41)	8085(1)	1716(1)	5114(1)	31(1)
O(1)	10000	2404(1)	7500	58(1)
C(42A)	9713(3)	1901(3)	7134(3)	90(2)
C(43A)	8960(3)	2119(4)	7032(3)	77(2)
C(42B)	9187(3)	2259(3)	7317(4)	69(2)
C(43B)	9003(3)	1563(3)	6995(3)	56(1)

Tabelle 8.11.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(phen)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O (5a).

Fe(1)–N(2)	1.9230(12)	B(1)–C(36)	1.648(2)
Fe(1)–N(2)#1	1.9230(12)	C(18)–C(23)	1.389(3)
Fe(1)–N(3)#1	1.9632(12)	C(18)–C(19)	1.411(2)
Fe(1)–N(3)	1.9633(12)	C(19)–C(20)	1.387(3)
Fe(1)–N(1)#1	2.2210(12)	C(20)–C(21)	1.373(3)
Fe(1)–N(1)	2.2210(12)	C(21)–C(22)	1.384(3)
N(1)–C(1)	1.5025(18)	C(22)–C(23)	1.399(3)
N(1)–C(7)#1	1.5020(19)	C(24)–C(25)	1.403(2)
N(1)–C(8)	1.5582(19)	C(24)–C(29)	1.405(2)
N(2)–C(6)	1.3416(19)	C(25)–C(26)	1.395(3)
N(2)–C(2)	1.3512(19)	C(26)–C(27)	1.371(3)
N(3)–C(12)	1.3385(19)	C(27)–C(28)	1.386(3)
N(3)–C(16)	1.3665(19)	C(28)–C(29)	1.390(3)
C(1)–C(2)	1.494(2)	C(30)–C(31)	1.394(2)
C(2)–C(3)	1.378(2)	C(30)–C(35)	1.407(2)
C(3)–C(4)	1.384(2)	C(31)–C(32)	1.395(2)
C(4)–C(5)	1.384(2)	C(32)–C(33)	1.379(3)
C(5)–C(6)	1.388(2)	C(33)–C(34)	1.382(3)
C(6)–C(7)	1.492(2)	C(34)–C(35)	1.385(2)
C(7)–N(1)#1	1.5020(19)	C(36)–C(37)	1.398(2)
C(8)–C(10)	1.530(2)	C(36)–C(41)	1.409(2)
C(8)–C(11)	1.527(2)	C(37)–C(38)	1.391(2)
C(8)–C(9)	1.540(2)	C(38)–C(39)	1.387(3)
C(12)–C(13)	1.397(2)	C(39)–C(40)	1.384(3)
C(13)–C(14)	1.374(3)	C(40)–C(41)	1.385(3)
C(14)–C(15)	1.404(2)	O(1)–C(42A)#2	1.299(6)
C(15)–C(16)	1.405(2)	O(1)–C(42A)	1.299(6)
C(15)–C(17)	1.434(2)	O(1)–C(42B)	1.552(6)
C(16)–C(16)#1	1.416(3)	O(1)–C(42B)#2	1.552(6)
C(17)–C(17)#1	1.349(4)	C(42A)–C(43A)	1.444(7)
B(1)–C(24)	1.641(2)	C(42A)–C(42A)#2	1.845(13)
B(1)–C(18)	1.648(2)	C(42B)–C(43B)	1.471(7)
B(1)–C(30)	1.644(2)		
N(2)–Fe(1)–N(2)#1	82.44(7)	C(4)–C(5)–C(6)	118.90(14)
N(2)–Fe(1)–N(3)#1	178.90(5)	N(2)–C(6)–C(5)	121.48(14)
N(2)#1–Fe(1)–N(3)#1	97.24(5)	N(2)–C(6)–C(7)	114.95(13)
N(2)–Fe(1)–N(3)	97.25(5)	C(5)–C(6)–C(7)	123.52(13)
N(2)#1–Fe(1)–N(3)	178.90(5)	C(6)–C(7)–N(1)#1	113.64(12)
N(3)#1–Fe(1)–N(3)	83.09(7)	C(10)–C(8)–C(11)	107.87(13)
N(2)–Fe(1)–N(1)#1	82.11(5)	C(10)–C(8)–C(9)	108.53(12)
N(2)#1–Fe(1)–N(1)#1	82.17(5)	C(11)–C(8)–C(9)	107.45(12)
N(3)#1–Fe(1)–N(1)#1	96.81(5)	C(10)–C(8)–N(1)	110.86(12)
N(3)–Fe(1)–N(1)#1	98.83(5)	C(11)–C(8)–N(1)	110.62(12)
N(2)–Fe(1)–N(1)	82.17(5)	C(9)–C(8)–N(1)	111.38(12)
N(2)#1–Fe(1)–N(1)	82.11(5)	N(3)–C(12)–C(13)	122.39(15)
N(3)#1–Fe(1)–N(1)	98.84(5)	C(14)–C(13)–C(12)	120.63(16)
N(3)–Fe(1)–N(1)	96.81(5)	C(13)–C(14)–C(15)	118.59(15)
N(1)#1–Fe(1)–N(1)	159.05(6)	C(14)–C(15)–C(16)	117.52(15)
C(1)–N(1)–C(7)#1	107.73(11)	C(14)–C(15)–C(17)	124.46(15)
C(1)–N(1)–C(8)	108.61(11)	C(16)–C(15)–C(17)	118.03(15)
C(7)#1–N(1)–C(8)	107.18(11)	N(3)–C(16)–C(15)	123.68(14)
C(1)–N(1)–Fe(1)	100.86(8)	N(3)–C(16)–C(16)#1	115.77(8)
C(7)#1–N(1)–Fe(1)	104.83(8)	C(15)–C(16)–C(16)#1	120.55(10)
C(8)–N(1)–Fe(1)	126.44(9)	C(17)#1–C(17)–C(15)	121.42(10)
C(6)–N(2)–C(2)	119.71(13)	C(24)–B(1)–C(18)	112.12(13)
C(6)–N(2)–Fe(1)	119.18(10)	C(24)–B(1)–C(30)	110.57(13)
C(2)–N(2)–Fe(1)	117.88(10)	C(18)–B(1)–C(30)	105.78(12)
C(12)–N(3)–C(16)	117.19(13)	C(24)–B(1)–C(36)	108.48(13)
C(12)–N(3)–Fe(1)	130.12(11)	C(18)–B(1)–C(36)	108.70(13)
C(16)–N(3)–Fe(1)	112.69(10)	C(30)–B(1)–C(36)	111.19(13)
C(2)–C(1)–N(1)	110.90(11)	C(23)–C(18)–C(19)	115.16(16)
N(2)–C(2)–C(3)	121.28(14)	C(23)–C(18)–B(1)	124.22(15)
N(2)–C(2)–C(1)	113.14(13)	C(19)–C(18)–B(1)	120.55(16)
C(3)–C(2)–C(1)	125.56(14)	C(20)–C(19)–C(18)	122.5(2)
C(2)–C(3)–C(4)	119.32(14)	C(21)–C(20)–C(19)	120.5(2)
C(5)–C(4)–C(3)	119.28(14)	C(20)–C(21)–C(22)	119.03(18)

C(21)–C(22)–C(23)	119.9(2)	C(37)–C(36)–C(41)	114.91(15)
C(18)–C(23)–C(22)	122.80(19)	C(37)–C(36)–B(1)	124.75(14)
C(25)–C(24)–C(29)	115.03(16)	C(41)–C(36)–B(1)	120.13(14)
C(25)–C(24)–B(1)	125.49(16)	C(38)–C(37)–C(36)	123.13(16)
C(29)–C(24)–B(1)	119.47(15)	C(39)–C(38)–C(37)	120.12(17)
C(26)–C(25)–C(24)	121.95(19)	C(40)–C(39)–C(38)	118.46(17)
C(27)–C(26)–C(25)	121.25(19)	C(39)–C(40)–C(41)	120.79(17)
C(26)–C(27)–C(28)	118.69(18)	C(40)–C(41)–C(36)	122.54(17)
C(27)–C(28)–C(29)	119.9(2)	C(42A)#2–O(1)–C(42A)	90.5(6)
C(28)–C(29)–C(24)	123.13(18)	C(42A)#2–O(1)–C(42B)	114.1(4)
C(31)–C(30)–C(35)	114.79(14)	C(42A)–O(1)–C(42B)	49.6(3)
C(31)–C(30)–B(1)	125.24(14)	C(42A)#2–O(1)–C(42B)#2	49.6(3)
C(35)–C(30)–B(1)	119.96(14)	C(42A)–O(1)–C(42B)#2	114.1(4)
C(30)–C(31)–C(32)	122.54(16)	C(42B)–O(1)–C(42B)#2	160.4(5)
C(33)–C(32)–C(31)	120.59(17)	O(1)–C(42A)–C(43A)	106.0(5)
C(32)–C(33)–C(34)	118.91(16)	O(1)–C(42A)–C(42A)#2	44.8(3)
C(33)–C(34)–C(35)	119.75(17)	C(43A)–C(42A)–C(42A)#2	131.4(7)
C(34)–C(35)–C(30)	123.42(16)	C(43B)–C(42B)–O(1)	118.4(5)

---

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1  $-x+1, y, -z+3/2$       #2  $-x+2, y, -z+3/2$

**Tabelle 8.11.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (5a).**  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (h a^*)^2 U_{11} + \dots + 2h k a^* b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	17(1)	14(1)	14(1)	0	-1(1)	0
N(1)	19(1)	18(1)	18(1)	0(1)	0(1)	1(1)
N(2)	20(1)	18(1)	15(1)	1(1)	-2(1)	0(1)
N(3)	18(1)	19(1)	19(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
C(1)	19(1)	26(1)	22(1)	3(1)	-2(1)	3(1)
C(2)	23(1)	22(1)	16(1)	0(1)	-3(1)	3(1)
C(3)	29(1)	26(1)	22(1)	2(1)	-2(1)	8(1)
C(4)	39(1)	22(1)	23(1)	5(1)	-2(1)	5(1)
C(5)	32(1)	21(1)	20(1)	4(1)	1(1)	-3(1)
C(6)	23(1)	20(1)	16(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
C(7)	24(1)	20(1)	20(1)	4(1)	2(1)	-2(1)
C(8)	20(1)	20(1)	23(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
C(9)	20(1)	28(1)	28(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
C(10)	25(1)	26(1)	28(1)	6(1)	7(1)	1(1)
C(11)	24(1)	27(1)	31(1)	-3(1)	4(1)	-7(1)
C(12)	23(1)	28(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
C(13)	29(1)	37(1)	25(1)	-8(1)	0(1)	-8(1)
C(14)	28(1)	30(1)	36(1)	-14(1)	7(1)	-9(1)
C(15)	18(1)	22(1)	35(1)	-7(1)	9(1)	-5(1)
C(16)	17(1)	18(1)	26(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
C(17)	25(1)	17(1)	51(1)	-6(1)	14(1)	-3(1)
B(1)	29(1)	22(1)	23(1)	-1(1)	5(1)	4(1)
C(18)	32(1)	23(1)	29(1)	1(1)	9(1)	10(1)
C(19)	35(1)	34(1)	44(1)	4(1)	13(1)	7(1)
C(20)	43(1)	45(1)	57(1)	16(1)	27(1)	14(1)
C(21)	63(1)	47(1)	43(1)	20(1)	29(1)	33(1)
C(22)	61(1)	39(1)	28(1)	5(1)	9(1)	30(1)
C(23)	44(1)	26(1)	28(1)	1(1)	5(1)	15(1)
C(24)	35(1)	18(1)	31(1)	-5(1)	-2(1)	4(1)
C(25)	36(1)	27(1)	41(1)	-10(1)	-3(1)	7(1)
C(26)	37(1)	32(1)	63(1)	-15(1)	-12(1)	11(1)
C(27)	56(1)	24(1)	59(1)	-9(1)	-31(1)	8(1)
C(28)	65(1)	22(1)	38(1)	-2(1)	-17(1)	0(1)
C(29)	45(1)	21(1)	34(1)	-2(1)	-5(1)	2(1)
C(30)	24(1)	19(1)	24(1)	2(1)	6(1)	-2(1)
C(31)	20(1)	23(1)	35(1)	-4(1)	1(1)	-4(1)
C(32)	33(1)	30(1)	42(1)	-16(1)	-2(1)	-6(1)
C(33)	37(1)	21(1)	52(1)	-9(1)	10(1)	-2(1)
C(34)	37(1)	22(1)	38(1)	5(1)	9(1)	5(1)
C(35)	39(1)	25(1)	24(1)	2(1)	4(1)	3(1)
C(36)	35(1)	23(1)	16(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(37)	36(1)	25(1)	22(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
C(38)	35(1)	36(1)	26(1)	2(1)	-1(1)	-4(1)
C(39)	48(1)	35(1)	28(1)	-3(1)	8(1)	-17(1)
C(40)	55(1)	23(1)	37(1)	-6(1)	20(1)	-8(1)
C(41)	40(1)	24(1)	30(1)	-3(1)	14(1)	-1(1)
O(1)	63(1)	52(1)	59(1)	0	8(1)	0
C(42A)	85(3)	67(3)	120(5)	-26(3)	-12(3)	18(3)
C(43A)	51(3)	86(4)	95(4)	-27(4)	-25(3)	6(3)
C(42B)	49(3)	53(3)	104(5)	-29(3)	-13(3)	-1(3)
C(43B)	52(3)	46(3)	70(4)	-15(3)	-17(3)	0(2)



Tabelle 8.11.5

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für [Fe(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(phen)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O (5a).**

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3332	3197	7081	27
H(1B)	3108	3862	7547	27
H(3)	3396	4954	6853	31
H(4)	4293	5619	6292	34
H(5)	5470	5116	6172	29
H(7A)	6351	4132	6567	25
H(7B)	5960	3525	6130	25
H(9A)	2354	2616	8678	38
H(9B)	2491	3342	8260	38
H(9C)	2882	3248	8946	38
H(10A)	3410	1879	8988	39
H(10B)	4073	2456	9006	39
H(10C)	4088	1788	8505	39
H(11A)	3480	1941	7433	41
H(11B)	2720	2382	7442	41
H(11C)	2834	1690	7907	41
H(12)	4267	2651	6165	28
H(13)	3967	1588	5603	36
H(14)	4228	437	6034	38
H(17)	4737	-298	7002	37
H(19)	6420	-512	5439	45
H(20)	6041	-831	6466	58
H(21)	6649	-375	7367	61
H(22)	7659	402	7224	51
H(23)	8012	758	6192	39
H(25)	5996	736	5189	42
H(26)	5101	1288	4557	53
H(27)	5361	1685	3519	56
H(28)	6555	1541	3115	50
H(29)	7456	1009	3749	40
H(31)	7187	-317	3760	31
H(32)	7547	-1437	3328	42
H(33)	8320	-2219	3903	44
H(34)	8741	-1857	4920	39
H(35)	8380	-742	5348	35
H(37)	9052	261	4847	33
H(38)	10011	1078	5003	38
H(39)	9768	2309	5264	44
H(40)	8548	2703	5318	46
H(41)	7595	1894	5129	38
H(42A)	9735	1416	7348	109
H(42B)	9978	1871	6719	109
H(43A)	8654	1928	7382	116
H(43B)	8787	1921	6620	116
H(43C)	8928	2656	7023	116
H(42C)	8892	2290	7716	83
H(42D)	9025	2665	7033	83
H(43D)	9265	1532	6584	84
H(43E)	8473	1543	6916	84
H(43F)	9148	1151	7271	84

**Tabelle 8.11.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(L-N<sup>4</sup>Bu<sub>2</sub>)(phen)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O (5a).**

Summenformel	C <sub>86</sub> H <sub>90</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>6</sub> O	
Molmasse	1301.11	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbcn	
Zelldimensionen	$a = 18.5380(11)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.7277(9)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 20.6583(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	7172.0(6) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.205 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.262 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.54 x 0.42 x 0.41 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.63 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	73047	
Unabhängige Reflexe	7608 (R <sub>int</sub> = 0.0580)	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0.9002 und 0.8714	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	Parameter aus RSA 0426	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	7608 / 4 / 438	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0363, wR <sub>2</sub> = 0.0845	
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0728, wR <sub>2</sub> = 0.0932	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.05P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.892	
Größtes Maximum und Minimum	0.253 und -0.279 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR<sub>2</sub> und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R<sub>1</sub> basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F<sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F<sup>2</sup>) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Das Lösemittelmolekül ist fehlgeordnet. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

**Tabelle 6.5.7**

**Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (5a).**

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	5000	2854(1)	7500	45(1)
N(1)	3872(1)	3207(1)	7967(1)	48(1)
N(2)	4701(1)	3724(1)	6906(1)	48(1)
N(3)	4681(1)	1963(1)	6918(1)	54(1)
C(1)	3535(1)	3577(1)	7401(1)	66(1)
C(2)	4063(1)	4030(1)	7035(1)	54(1)
C(3)	3914(1)	4716(1)	6837(1)	65(1)
C(4)	4434(1)	5096(1)	6515(1)	71(1)
C(5)	5102(1)	4798(1)	6418(1)	63(1)
C(6)	5226(1)	4105(1)	6625(1)	51(1)
C(7)	5941(1)	3752(1)	6536(1)	64(1)
C(8)	3341(1)	2664(1)	8259(1)	57(1)
C(9)	2675(1)	3031(1)	8550(1)	75(1)
C(10)	3718(1)	2228(1)	8783(1)	82(1)
C(11)	3085(1)	2145(1)	7738(1)	82(1)
C(12)	4365(1)	1973(1)	6338(1)	70(1)
C(13)	4206(1)	1344(1)	6004(1)	90(1)
C(14)	4363(1)	705(1)	6269(1)	96(1)
C(15)	4679(1)	671(1)	6876(1)	74(1)
C(16)	4836(1)	1322(1)	7189(1)	56(1)
C(17)	4851(1)	24(1)	7207(1)	98(1)
B(1)	7515(1)	433(1)	4925(1)	57(1)
C(18)	7278(1)	214(1)	5669(1)	60(1)
C(19)	6719(1)	-270(1)	5781(1)	80(1)
C(20)	6498(1)	-467(1)	6397(1)	102(1)
C(21)	6837(1)	-197(1)	6926(1)	104(1)
C(22)	7399(1)	265(1)	6844(1)	89(1)
C(23)	7612(1)	470(1)	6222(1)	71(1)
C(24)	6859(1)	838(1)	4544(1)	63(1)
C(25)	6163(1)	944(1)	4783(1)	79(1)
C(26)	5630(1)	1292(1)	4430(1)	103(1)
C(27)	5775(1)	1546(1)	3824(1)	110(1)
C(28)	6443(2)	1455(1)	3566(1)	99(1)
C(29)	6976(1)	1118(1)	3922(1)	79(1)
C(30)	7721(1)	-324(1)	4560(1)	53(1)
C(31)	7484(1)	-522(1)	3949(1)	60(1)
C(32)	7670(1)	-1169(1)	3666(1)	79(1)
C(33)	8100(1)	-1645(1)	3985(1)	88(1)
C(34)	8351(1)	-1470(1)	4589(1)	88(1)
C(35)	8163(1)	-828(1)	4864(1)	76(1)
C(36)	8210(1)	975(1)	4957(1)	61(1)
C(37)	8933(1)	760(1)	4932(1)	72(1)
C(38)	9504(1)	1222(1)	5018(1)	88(1)
C(39)	9381(1)	1930(1)	5133(1)	99(1)
C(40)	8685(1)	2172(1)	5152(1)	99(1)
C(41)	8114(1)	1709(1)	5061(1)	80(1)
O(1A)	10000	2332(3)	7500	132(2)
C(42A)	9680(4)	1811(4)	7073(4)	218(3)
C(43A)	9023(3)	2168(4)	6966(3)	165(2)
O(1B)	10000	1747(7)	7500	334(7)
C(42B)	9324(4)	2041(5)	7432(5)	218(3)
C(43B)	8965(4)	1565(5)	7032(4)	165(2)

**Tabelle 6.5.8 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Fe(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(phen)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O (5a).**

Fe(1)-N(2)#1	2.1135(11)	B(1)-C(30)	1.650(2)
Fe(1)-N(2)	2.1135(11)	B(1)-C(18)	1.652(2)
Fe(1)-N(3)#1	2.1401(12)	C(18)-C(23)	1.385(2)
Fe(1)-N(3)	2.1401(12)	C(18)-C(19)	1.395(2)
Fe(1)-N(1)#1	2.3974(11)	C(19)-C(20)	1.386(3)
Fe(1)-N(1)	2.3974(11)	C(20)-C(21)	1.358(3)
N(1)-C(7)#1	1.4880(18)	C(21)-C(22)	1.365(3)
N(1)-C(1)	1.4960(18)	C(22)-C(23)	1.398(2)
N(1)-C(8)	1.5373(18)	C(24)-C(25)	1.396(2)
N(2)-C(6)	1.3404(18)	C(24)-C(29)	1.404(2)
N(2)-C(2)	1.3416(18)	C(25)-C(26)	1.389(3)
N(3)-C(12)	1.3329(18)	C(26)-C(27)	1.366(3)
N(3)-C(16)	1.3554(18)	C(27)-C(28)	1.360(3)
C(1)-C(2)	1.500(2)	C(28)-C(29)	1.385(3)
C(2)-C(3)	1.376(2)	C(30)-C(31)	1.3862(19)
C(3)-C(4)	1.369(2)	C(30)-C(35)	1.398(2)
C(4)-C(5)	1.372(2)	C(31)-C(32)	1.389(2)
C(5)-C(6)	1.3850(19)	C(32)-C(33)	1.366(3)
C(6)-C(7)	1.493(2)	C(33)-C(34)	1.371(3)
C(7)-N(1)#1	1.4881(18)	C(34)-C(35)	1.374(2)
C(8)-C(10)	1.526(2)	C(36)-C(37)	1.400(2)
C(8)-C(11)	1.528(2)	C(36)-C(41)	1.402(2)
C(8)-C(9)	1.535(2)	C(37)-C(38)	1.380(3)
C(12)-C(13)	1.397(3)	C(38)-C(39)	1.367(3)
C(13)-C(14)	1.348(3)	C(39)-C(40)	1.369(3)
C(14)-C(15)	1.384(3)	C(40)-C(41)	1.381(3)
C(15)-C(16)	1.411(2)	O(1A)-C(42A)	1.442(7)
C(15)-C(17)	1.428(3)	O(1A)-C(42A)#2	1.442(6)
C(16)-C(16)#1	1.422(3)	C(42A)-C(43A)	1.406(7)
C(17)-C(17)#1	1.332(4)	O(1B)-C(42B)#2	1.376(8)
B(1)-C(24)	1.634(2)	O(1B)-C(42B)	1.376(8)
B(1)-C(36)	1.642(2)	C(42B)-C(43B)	1.386(8)

N(2)#1-Fe(1)-N(2)	79.15(6)	N(2)-C(6)-C(7)	117.49(12)
N(2)#1-Fe(1)-N(3)#1	101.65(4)	C(5)-C(6)-C(7)	121.70(14)
N(2)-Fe(1)-N(3)#1	178.58(4)	N(1)#1-C(7)-C(6)	115.25(12)
N(2)#1-Fe(1)-N(3)	178.58(4)	C(10)-C(8)-C(11)	107.59(14)
N(2)-Fe(1)-N(3)	101.65(4)	C(10)-C(8)-C(9)	109.26(13)
N(3)#1-Fe(1)-N(3)	77.58(6)	C(11)-C(8)-C(9)	108.09(14)
N(2)#1-Fe(1)-N(1)#1	77.99(4)	C(10)-C(8)-N(1)	109.80(13)
N(2)-Fe(1)-N(1)#1	77.43(4)	C(11)-C(8)-N(1)	110.09(12)
N(3)#1-Fe(1)-N(1)#1	101.55(4)	C(9)-C(8)-N(1)	111.90(12)
N(3)-Fe(1)-N(1)#1	103.31(4)	N(3)-C(12)-C(13)	121.69(17)
N(2)#1-Fe(1)-N(1)	77.43(4)	C(14)-C(13)-C(12)	120.07(18)
N(2)-Fe(1)-N(1)	77.99(4)	C(13)-C(14)-C(15)	120.08(18)
N(3)#1-Fe(1)-N(1)	103.31(4)	C(14)-C(15)-C(16)	117.54(17)
N(3)-Fe(1)-N(1)	101.55(4)	C(14)-C(15)-C(17)	124.55(17)
N(1)#1-Fe(1)-N(1)	147.94(6)	C(16)-C(15)-C(17)	117.90(17)
C(7)#1-N(1)-C(1)	108.62(12)	N(3)-C(16)-C(15)	122.12(14)
C(7)#1-N(1)-C(8)	109.40(10)	N(3)-C(16)-C(16)#1	117.69(8)
C(1)-N(1)-C(8)	110.25(11)	C(15)-C(16)-C(16)#1	120.19(10)
C(7)#1-N(1)-Fe(1)	105.25(8)	C(17)#1-C(17)-C(15)	121.90(11)
C(1)-N(1)-Fe(1)	100.20(8)	C(24)-B(1)-C(36)	108.43(13)
C(8)-N(1)-Fe(1)	122.25(8)	C(24)-B(1)-C(30)	110.58(12)
C(6)-N(2)-C(2)	119.86(12)	C(36)-B(1)-C(30)	111.58(13)
C(6)-N(2)-Fe(1)	118.17(9)	C(24)-B(1)-C(18)	111.42(13)
C(2)-N(2)-Fe(1)	116.53(9)	C(36)-B(1)-C(18)	108.93(12)
C(12)-N(3)-C(16)	118.47(13)	C(30)-B(1)-C(18)	105.91(12)
C(12)-N(3)-Fe(1)	128.01(11)	C(23)-C(18)-C(19)	114.90(14)
C(16)-N(3)-Fe(1)	113.52(9)	C(23)-C(18)-B(1)	124.22(15)
N(1)-C(1)-C(2)	112.64(12)	C(19)-C(18)-B(1)	120.87(14)
N(2)-C(2)-C(3)	121.15(14)	C(20)-C(19)-C(18)	122.89(19)
N(2)-C(2)-C(1)	115.65(13)	C(21)-C(20)-C(19)	120.2(2)
C(3)-C(2)-C(1)	123.20(14)	C(20)-C(21)-C(22)	119.30(18)
C(4)-C(3)-C(2)	119.23(16)	C(21)-C(22)-C(23)	120.19(18)
C(3)-C(4)-C(5)	119.62(14)	C(18)-C(23)-C(22)	122.45(18)
C(4)-C(5)-C(6)	119.08(15)	C(25)-C(24)-C(29)	114.38(16)
N(2)-C(6)-C(5)	120.80(14)	C(25)-C(24)-B(1)	125.73(14)

C(29)-C(24)-B(1)	119.89(16)	C(34)-C(35)-C(30)	123.60(16)
C(26)-C(25)-C(24)	122.60(19)	C(37)-C(36)-C(41)	114.15(16)
C(27)-C(26)-C(25)	120.3(2)	C(37)-C(36)-B(1)	124.86(15)
C(28)-C(27)-C(26)	119.6(2)	C(41)-C(36)-B(1)	120.85(16)
C(27)-C(28)-C(29)	119.9(2)	C(38)-C(37)-C(36)	123.36(18)
C(28)-C(29)-C(24)	123.1(2)	C(39)-C(38)-C(37)	120.2(2)
C(31)-C(30)-C(35)	114.45(14)	C(38)-C(39)-C(40)	118.9(2)
C(31)-C(30)-B(1)	124.88(13)	C(39)-C(40)-C(41)	120.7(2)
C(35)-C(30)-B(1)	120.67(13)	C(40)-C(41)-C(36)	122.6(2)
C(30)-C(31)-C(32)	122.51(15)	C(42A)-O(1A)-C(42A)#2	94.9(7)
C(33)-C(32)-C(31)	120.76(16)	C(43A)-C(42A)-O(1A)	97.5(5)
C(32)-C(33)-C(34)	118.71(17)	C(42B)#2-O(1B)-C(42B)	132.9(13)
C(33)-C(34)-C(35)	119.96(18)	O(1B)-C(42B)-C(43B)	103.9(7)

---

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1  $-x+1, y, -z+3/2$       #2  $-x+2, y, -z+3/2$

**Tabelle 8.11.9 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (5a).**  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	59(1)	36(1)	41(1)	0	-5(1)	0
N(1)	53(1)	46(1)	46(1)	-3(1)	1(1)	-2(1)
N(2)	56(1)	43(1)	45(1)	4(1)	-3(1)	3(1)
N(3)	60(1)	52(1)	51(1)	-8(1)	3(1)	-4(1)
C(1)	54(1)	70(1)	73(1)	14(1)	-2(1)	4(1)
C(2)	58(1)	55(1)	50(1)	5(1)	-8(1)	7(1)
C(3)	71(1)	62(1)	62(1)	12(1)	-3(1)	19(1)
C(4)	99(1)	48(1)	65(1)	14(1)	-7(1)	16(1)
C(5)	82(1)	49(1)	57(1)	15(1)	-1(1)	1(1)
C(6)	63(1)	47(1)	42(1)	6(1)	-2(1)	2(1)
C(7)	69(1)	59(1)	65(1)	18(1)	12(1)	6(1)
C(8)	58(1)	53(1)	61(1)	-3(1)	10(1)	-8(1)
C(9)	63(1)	80(1)	83(1)	-7(1)	20(1)	-5(1)
C(10)	85(1)	82(1)	81(1)	27(1)	16(1)	0(1)
C(11)	85(1)	72(1)	87(1)	-21(1)	18(1)	-30(1)
C(12)	72(1)	84(1)	53(1)	-14(1)	-2(1)	-11(1)
C(13)	83(1)	115(2)	73(1)	-39(1)	0(1)	-21(1)
C(14)	84(1)	87(1)	117(1)	-54(1)	20(1)	-26(1)
C(15)	60(1)	54(1)	108(1)	-28(1)	30(1)	-14(1)
C(16)	50(1)	45(1)	74(1)	-6(1)	16(1)	-3(1)
C(17)	76(1)	44(1)	174(2)	-17(1)	46(1)	-9(1)
B(1)	70(1)	53(1)	48(1)	-5(1)	6(1)	0(1)
C(18)	69(1)	57(1)	53(1)	-5(1)	10(1)	11(1)
C(19)	80(1)	86(1)	75(1)	5(1)	19(1)	2(1)
C(20)	98(1)	105(2)	102(1)	23(1)	46(1)	14(1)
C(21)	132(2)	107(2)	72(1)	27(1)	43(1)	50(1)
C(22)	127(2)	88(1)	54(1)	1(1)	8(1)	44(1)
C(23)	93(1)	67(1)	54(1)	-3(1)	5(1)	20(1)
C(24)	79(1)	49(1)	62(1)	-10(1)	-5(1)	4(1)
C(25)	85(1)	72(1)	81(1)	-20(1)	-6(1)	16(1)
C(26)	91(1)	87(1)	130(2)	-31(1)	-24(1)	29(1)
C(27)	132(2)	65(1)	132(2)	-17(1)	-60(2)	26(1)
C(28)	147(2)	57(1)	93(1)	7(1)	-34(1)	2(1)
C(29)	107(1)	56(1)	74(1)	6(1)	-11(1)	2(1)
C(30)	64(1)	48(1)	47(1)	0(1)	10(1)	-4(1)
C(31)	62(1)	53(1)	63(1)	-8(1)	1(1)	-10(1)
C(32)	97(1)	66(1)	75(1)	-28(1)	7(1)	-13(1)
C(33)	119(2)	47(1)	98(1)	-14(1)	29(1)	-1(1)
C(34)	119(2)	60(1)	83(1)	10(1)	22(1)	22(1)
C(35)	109(1)	63(1)	55(1)	2(1)	7(1)	17(1)
C(36)	79(1)	60(1)	44(1)	-8(1)	10(1)	-5(1)
C(37)	80(1)	77(1)	60(1)	-8(1)	0(1)	-5(1)
C(38)	78(1)	112(2)	73(1)	-9(1)	2(1)	-19(1)
C(39)	108(2)	107(2)	80(1)	-14(1)	17(1)	-45(1)
C(40)	130(2)	67(1)	99(1)	-19(1)	32(1)	-31(1)
C(41)	97(1)	60(1)	82(1)	-14(1)	23(1)	-10(1)
O(1B)	294(10)	324(16)	385(13)	0	-239(10)	0

Tabelle 8.11.10

H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (5a).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3143	3876	7553	79
H(1B)	3333	3223	7111	79
H(3)	3466	4920	6921	78
H(4)	4335	5553	6363	85
H(5)	5465	5058	6217	75
H(7A)	5948	3525	6114	77
H(7B)	6312	4117	6536	77
H(9A)	2358	2676	8729	113
H(9B)	2426	3291	8218	113
H(9C)	2823	3353	8886	113
H(10A)	3386	1888	8961	124
H(10B)	3884	2541	9120	124
H(10C)	4122	1981	8598	124
H(11A)	3495	1943	7521	122
H(11B)	2791	2395	7429	122
H(11C)	2807	1771	7934	122
H(12)	4247	2409	6152	84
H(13)	3991	1365	5597	109
H(14)	4260	287	6045	115
H(17)	4752	-411	7007	117
H(19)	6484	-469	5427	96
H(20)	6117	-784	6448	122
H(21)	6688	-326	7340	125
H(22)	7641	445	7203	107
H(23)	7992	790	6177	85
H(25)	6051	775	5194	95
H(26)	5173	1351	4607	124
H(27)	5418	1779	3589	132
H(28)	6542	1620	3151	118
H(29)	7434	1075	3741	95
H(31)	7189	-209	3720	72
H(32)	7501	-1279	3254	95
H(33)	8220	-2080	3797	106
H(34)	8648	-1785	4812	105
H(35)	8339	-723	5274	91
H(37)	9032	281	4853	87
H(38)	9975	1051	4999	105
H(39)	9764	2243	5197	118
H(40)	8595	2654	5226	118
H(41)	7647	1891	5069	96
H(42A)	9955	1749	6678	262
H(42B)	9611	1353	7283	262
H(43A)	8674	2014	7279	247
H(43B)	8851	2061	6538	247
H(43C)	9097	2674	7006	247
H(42C)	9351	2510	7235	262
H(42D)	9084	2081	7848	262
H(43D)	9142	1612	6598	247
H(43E)	8457	1666	7040	247
H(43F)	9046	1086	7182	247

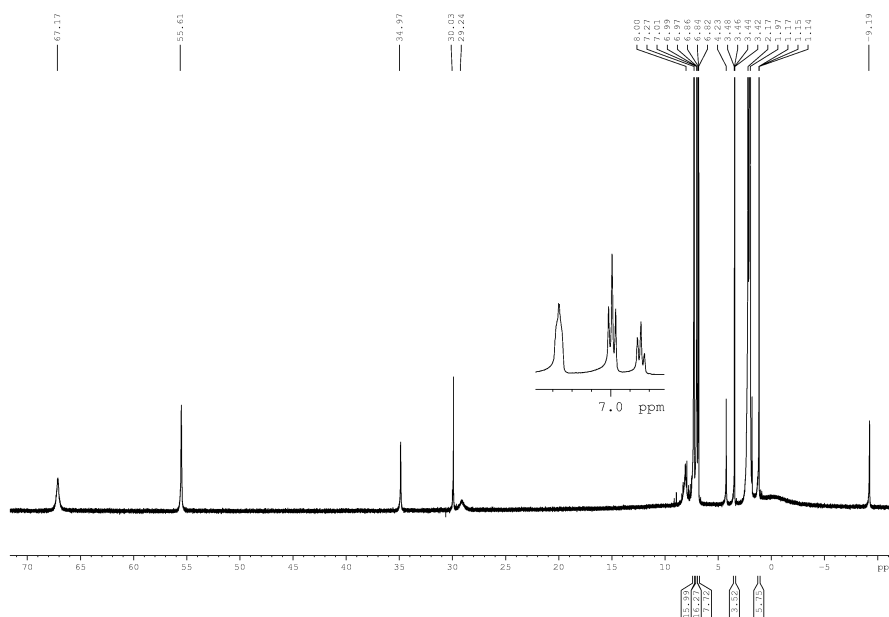


Abbildung 8.11.1: NMR-Spektrum von [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(phen)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O (5a)

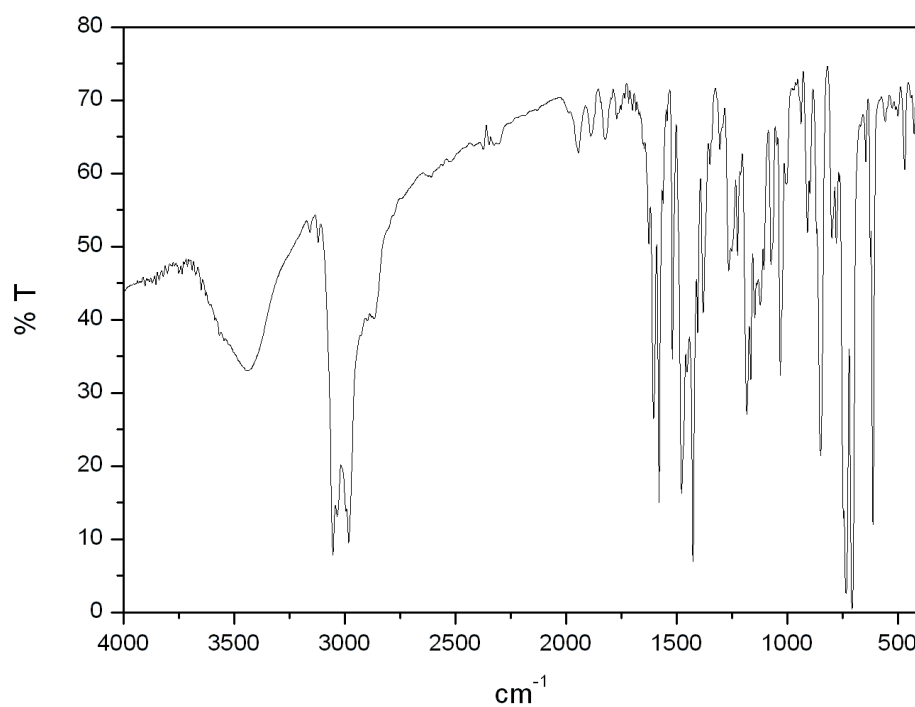


Abbildung 8.11.2: IR-Spektrum von [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(phen)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Et<sub>2</sub>O (5a).



## 8.12 [Fe(L-N<sup>4</sup>B<sub>2</sub>)(phen)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN (5b)

**Tabelle 8.12.1** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(L-N<sup>4</sup>B<sub>2</sub>)(phen)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN (5b).

Summenformel	C <sub>84</sub> H <sub>80</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>7</sub>	
Molmasse	1265.02	
Temperatur	113(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zelldimensionen	$a = 13.1071(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 23.3824(11)$ Å	$\beta = 97.193(7)^\circ$
	$c = 22.1752(13)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	6742.7(7) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.246 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.276 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.45 x 0.43 x 0.40 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.59 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	20926	
Unabhängige Reflexe	12376 (R <sub>int</sub> = 0.0694)	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0.8975 und 0.8858	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Parameter aus RSA 0429	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	12376 / 0 / 853	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0418, wR <sub>2</sub> = 0.0764	
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1069, wR <sub>2</sub> = 0.0884	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0282P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.728	
Größtes Maximum und Minimum	0.243 und -0.335 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR<sub>2</sub> und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R<sub>1</sub> basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F<sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F<sup>2</sup>) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 8.12.2

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{B}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (5b).

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	7540(1)	1616(1)	1951(1)	19(1)
N(1)	6398(2)	1939(1)	2522(1)	22(1)
N(2)	7687(2)	2421(1)	1852(1)	20(1)
N(3)	8286(2)	1581(1)	1126(1)	19(1)
N(4)	6369(2)	1594(1)	1346(1)	21(1)
N(5)	8716(2)	1568(1)	2611(1)	20(1)
N(6)	7499(2)	774(1)	2096(1)	23(1)
C(1)	6910(2)	2482(1)	2772(1)	24(1)
C(2)	7408(2)	2776(1)	2281(1)	27(1)
C(3)	7587(2)	3358(1)	2244(1)	30(1)
C(4)	8034(3)	3567(1)	1758(1)	34(1)
C(5)	8257(2)	3198(1)	1301(1)	28(1)
C(6)	8057(2)	2618(1)	1363(1)	22(1)
C(7)	8148(2)	2184(1)	875(1)	24(1)
C(8)	7552(2)	1202(1)	718(1)	22(1)
C(9)	6469(2)	1353(1)	807(1)	22(1)
C(10)	5614(2)	1256(1)	389(1)	31(1)
C(11)	4661(2)	1441(1)	522(1)	32(1)
C(12)	4580(2)	1717(1)	1066(1)	28(1)
C(13)	5470(2)	1789(1)	1469(1)	24(1)
C(14)	5504(2)	2117(1)	2059(1)	28(1)
C(15)	5963(2)	1600(1)	3033(1)	26(1)
C(16)	5385(2)	1079(2)	2760(1)	36(1)
C(17)	6833(2)	1398(1)	3501(1)	35(1)
C(18)	5251(3)	1961(2)	3372(1)	42(1)
C(19)	9397(2)	1384(1)	1096(1)	22(1)
C(20)	9609(2)	812(1)	1415(1)	27(1)
C(21)	10131(2)	1833(1)	1422(1)	28(1)
C(22)	9641(2)	1324(1)	436(1)	27(1)
C(23)	9345(2)	1978(1)	2872(1)	24(1)
C(24)	10119(2)	1872(1)	3347(1)	29(1)
C(25)	10278(2)	1332(1)	3568(1)	30(1)
C(26)	9655(2)	887(1)	3314(1)	27(1)
C(27)	9735(3)	300(1)	3511(1)	36(1)
C(28)	9095(3)	-108(1)	3247(1)	40(1)
C(29)	8316(3)	27(1)	2752(1)	30(1)
C(30)	7637(3)	-377(1)	2459(1)	35(1)
C(31)	6927(3)	-200(1)	1993(1)	33(1)
C(32)	6871(2)	378(1)	1823(1)	27(1)
C(33)	8216(2)	591(1)	2557(1)	22(1)
C(34)	8888(2)	1029(1)	2836(1)	22(1)
B(1)	2644(3)	9634(1)	1442(1)	25(1)
C(35)	3697(2)	9250(1)	1623(1)	27(1)
C(36)	4023(2)	8866(1)	1208(1)	32(1)
C(37)	4872(3)	8506(1)	1329(2)	41(1)
C(38)	5417(3)	8509(2)	1895(2)	47(1)
C(39)	5115(3)	8872(2)	2333(2)	45(1)
C(40)	4290(3)	9247(1)	2195(1)	37(1)
C(41)	2599(3)	10181(1)	1898(1)	30(1)
C(42)	2676(2)	10750(1)	1717(1)	32(1)
C(43)	2611(3)	11214(2)	2106(1)	42(1)
C(44)	2489(3)	11129(2)	2704(2)	50(1)
C(45)	2420(3)	10569(2)	2909(1)	57(1)
C(46)	2465(3)	10112(2)	2515(1)	44(1)
C(47)	2599(2)	9878(1)	738(1)	23(1)
C(48)	1646(2)	10017(1)	397(1)	25(1)
C(49)	1580(3)	10262(1)	-181(1)	30(1)
C(50)	2449(3)	10368(1)	-448(1)	31(1)
C(51)	3399(3)	10234(1)	-133(1)	33(1)
C(52)	3453(2)	10002(1)	450(1)	30(1)
C(53)	1641(2)	9217(1)	1462(1)	26(1)

C(54)	1587(3)	8665(1)	1207(1)	32(1)
C(55)	719(3)	8318(2)	1178(1)	41(1)
C(56)	-155(3)	8516(2)	1408(1)	43(1)
C(57)	-128(3)	9046(2)	1666(2)	45(1)
C(58)	741(3)	9391(1)	1694(1)	36(1)
B(2)	1820(2)	3452(1)	482(1)	23(1)
C(59)	1813(2)	3234(1)	1189(1)	21(1)
C(60)	1002(2)	3328(1)	1527(1)	24(1)
C(61)	1009(3)	3160(1)	2130(1)	31(1)
C(62)	1857(3)	2876(1)	2420(1)	35(1)
C(63)	2667(3)	2769(1)	2105(1)	36(1)
C(64)	2661(2)	2941(1)	1502(1)	30(1)
C(65)	2549(2)	4029(1)	485(1)	26(1)
C(66)	2600(3)	4353(1)	-44(1)	34(1)
C(67)	3239(3)	4823(2)	-64(2)	42(1)
C(68)	3844(3)	4999(2)	457(2)	51(1)
C(69)	3802(3)	4709(2)	993(2)	46(1)
C(70)	3159(3)	4236(1)	995(1)	36(1)
C(71)	631(2)	3609(1)	207(1)	22(1)
C(72)	-74(2)	3191(1)	-42(1)	26(1)
C(73)	-1096(2)	3316(1)	-231(1)	31(1)
C(74)	-1476(2)	3858(1)	-174(1)	33(1)
C(75)	-807(3)	4284(1)	74(1)	33(1)
C(76)	219(2)	4153(1)	255(1)	28(1)
C(77)	2232(2)	2933(1)	71(1)	23(1)
C(78)	1978(2)	2360(1)	186(1)	27(1)
C(79)	2206(2)	1909(1)	-183(1)	30(1)
C(80)	2696(2)	2005(1)	-687(1)	32(1)
C(81)	2978(3)	2562(1)	-809(1)	36(1)
C(82)	2742(2)	3009(1)	-437(1)	31(1)
N(7)	6180(3)	2738(2)	-63(2)	85(1)
C(83)	5177(4)	3458(3)	540(2)	102(2)
C(84)	5729(4)	3065(2)	204(2)	66(1)

**Tabelle 8.12.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>B<sub>2</sub>)(phen)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN (5b).**

Fe(1)-N(2)	1.907(2)	C(8)-C(9)	1.499(4)
Fe(1)-N(4)	1.9083(18)	C(9)-C(10)	1.382(3)
Fe(1)-N(5)	1.9914(18)	C(10)-C(11)	1.388(4)
Fe(1)-N(6)	1.997(2)	C(11)-C(12)	1.385(4)
Fe(1)-N(3)	2.181(2)	C(12)-C(13)	1.388(3)
Fe(1)-N(1)	2.210(2)	C(13)-C(14)	1.512(3)
N(1)-C(1)	1.509(3)	C(15)-C(17)	1.518(3)
N(1)-C(14)	1.516(3)	C(15)-C(16)	1.520(4)
N(1)-C(15)	1.548(4)	C(15)-C(18)	1.526(4)
N(2)-C(6)	1.324(3)	C(19)-C(20)	1.520(4)
N(2)-C(2)	1.348(3)	C(19)-C(21)	1.542(4)
N(3)-C(7)	1.517(3)	C(19)-C(22)	1.544(4)
N(3)-C(8)	1.522(3)	C(23)-C(24)	1.389(3)
N(3)-C(19)	1.537(4)	C(24)-C(25)	1.362(4)
N(4)-C(13)	1.324(4)	C(25)-C(26)	1.398(4)
N(4)-C(9)	1.344(3)	C(26)-C(34)	1.408(3)
N(5)-C(23)	1.347(3)	C(26)-C(27)	1.439(4)
N(5)-C(34)	1.362(3)	C(27)-C(28)	1.354(5)
N(6)-C(32)	1.334(3)	C(28)-C(29)	1.437(4)
N(6)-C(33)	1.368(3)	C(29)-C(33)	1.390(4)
C(1)-C(2)	1.504(4)	C(29)-C(30)	1.403(4)
C(2)-C(3)	1.386(4)	C(30)-C(31)	1.365(4)
C(3)-C(4)	1.378(4)	C(31)-C(32)	1.400(4)
C(4)-C(5)	1.389(4)	C(33)-C(34)	1.438(4)
C(5)-C(6)	1.390(4)	B(1)-C(41)	1.636(4)
C(6)-C(7)	1.501(3)	B(1)-C(53)	1.643(5)

B(1)–C(35) 1.653(4)  
 B(1)–C(47) 1.656(4)  
 C(35)–C(36) 1.390(4)  
 C(35)–C(40) 1.403(3)  
 C(36)–C(37) 1.395(5)  
 C(37)–C(38) 1.365(4)  
 C(38)–C(39) 1.383(5)  
 C(39)–C(40) 1.396(5)  
 C(41)–C(42) 1.398(4)  
 C(41)–C(46) 1.410(4)  
 C(42)–C(43) 1.393(4)  
 C(43)–C(44) 1.370(5)  
 C(44)–C(45) 1.393(5)  
 C(45)–C(46) 1.387(5)  
 C(47)–C(52) 1.388(4)  
 C(47)–C(48) 1.415(4)  
 C(48)–C(49) 1.397(4)  
 C(49)–C(50) 1.371(5)  
 C(50)–C(51) 1.386(4)  
 C(51)–C(52) 1.396(4)  
 C(53)–C(58) 1.404(5)  
 C(53)–C(54) 1.406(4)  
 C(54)–C(55) 1.392(4)  
 C(55)–C(56) 1.390(5)  
 C(56)–C(57) 1.364(5)  
 C(57)–C(58) 1.392(5)  
 B(2)–C(71) 1.643(4)  
 B(2)–C(77) 1.648(4)

B(2)–C(65) 1.653(4)  
 B(2)–C(59) 1.648(4)  
 C(59)–C(60) 1.393(4)  
 C(59)–C(64) 1.412(4)  
 C(60)–C(61) 1.394(4)  
 C(61)–C(62) 1.383(4)  
 C(62)–C(63) 1.366(5)  
 C(63)–C(64) 1.395(4)  
 C(65)–C(70) 1.388(3)  
 C(65)–C(66) 1.405(4)  
 C(66)–C(67) 1.386(5)  
 C(67)–C(68) 1.379(4)  
 C(68)–C(69) 1.375(5)  
 C(69)–C(70) 1.392(5)  
 C(71)–C(76) 1.391(4)  
 C(71)–C(72) 1.409(4)  
 C(72)–C(73) 1.384(4)  
 C(73)–C(74) 1.373(4)  
 C(74)–C(75) 1.395(4)  
 C(75)–C(76) 1.388(4)  
 C(77)–C(82) 1.392(4)  
 C(77)–C(78) 1.411(4)  
 C(78)–C(79) 1.391(4)  
 C(79)–C(80) 1.376(4)  
 C(80)–C(81) 1.389(4)  
 C(81)–C(82) 1.391(4)  
 N(7)–C(84) 1.173(6)  
 C(83)–C(84) 1.435(7)

N(2)–Fe(1)–N(4) 91.66(9)  
 N(2)–Fe(1)–N(5) 93.50(9)  
 N(4)–Fe(1)–N(5) 174.51(10)  
 N(2)–Fe(1)–N(6) 175.34(9)  
 N(4)–Fe(1)–N(6) 92.92(9)  
 N(5)–Fe(1)–N(6) 81.95(9)  
 N(2)–Fe(1)–N(3) 82.98(9)  
 N(4)–Fe(1)–N(3) 79.35(8)  
 N(5)–Fe(1)–N(3) 103.12(8)  
 N(6)–Fe(1)–N(3) 97.02(9)  
 N(2)–Fe(1)–N(1) 79.34(9)  
 N(4)–Fe(1)–N(1) 82.48(8)  
 N(5)–Fe(1)–N(1) 96.65(8)  
 N(6)–Fe(1)–N(1) 102.11(10)  
 N(3)–Fe(1)–N(1) 154.17(7)  
 C(1)–N(1)–C(14) 106.7(2)  
 C(1)–N(1)–C(15) 110.49(18)  
 C(14)–N(1)–C(15) 108.2(2)  
 C(1)–N(1)–Fe(1) 101.26(17)  
 C(14)–N(1)–Fe(1) 103.16(15)  
 C(15)–N(1)–Fe(1) 125.60(17)  
 C(6)–N(2)–C(2) 121.5(2)  
 C(6)–N(2)–Fe(1) 119.43(18)  
 C(2)–N(2)–Fe(1) 119.11(18)  
 C(7)–N(3)–C(8) 106.58(17)  
 C(7)–N(3)–C(19) 109.5(2)  
 C(8)–N(3)–C(19) 109.3(2)  
 C(7)–N(3)–Fe(1) 103.17(16)  
 C(8)–N(3)–Fe(1) 101.75(16)  
 C(19)–N(3)–Fe(1) 125.07(13)  
 C(13)–N(4)–C(9) 121.1(2)  
 C(13)–N(4)–Fe(1) 120.26(16)  
 C(9)–N(4)–Fe(1) 118.5(2)  
 C(23)–N(5)–C(34) 115.9(2)  
 C(23)–N(5)–Fe(1) 130.64(19)  
 C(34)–N(5)–Fe(1) 113.46(16)  
 C(32)–N(6)–C(33) 116.7(2)  
 C(32)–N(6)–Fe(1) 129.84(18)  
 C(33)–N(6)–Fe(1) 113.47(17)  
 C(2)–C(1)–N(1) 109.43(19)  
 N(2)–C(2)–C(3) 120.1(3)

N(2)–C(2)–C(1) 114.2(2)  
 C(3)–C(2)–C(1) 125.8(3)  
 C(4)–C(3)–C(2) 119.0(3)  
 C(3)–C(4)–C(5) 120.0(3)  
 C(6)–C(5)–C(4) 118.2(3)  
 N(2)–C(6)–C(5) 121.0(2)  
 N(2)–C(6)–C(7) 115.1(2)  
 C(5)–C(6)–C(7) 123.7(2)  
 C(6)–C(7)–N(3) 112.33(19)  
 C(9)–C(8)–N(3) 108.9(2)  
 N(4)–C(9)–C(10) 120.3(3)  
 N(4)–C(9)–C(8) 114.5(2)  
 C(10)–C(9)–C(8) 125.1(2)  
 C(9)–C(10)–C(11) 118.8(2)  
 C(12)–C(11)–C(10) 120.0(2)  
 C(11)–C(12)–C(13) 117.9(3)  
 N(4)–C(13)–C(12) 121.5(2)  
 N(4)–C(13)–C(14) 115.0(2)  
 C(12)–C(13)–C(14) 123.4(3)  
 C(13)–C(14)–N(1) 112.5(2)  
 C(17)–C(15)–C(16) 108.5(3)  
 C(17)–C(15)–C(18) 106.8(2)  
 C(16)–C(15)–C(18) 109.6(3)  
 C(17)–C(15)–N(1) 110.2(2)  
 C(16)–C(15)–N(1) 109.3(2)  
 C(18)–C(15)–N(1) 112.4(3)  
 C(20)–C(19)–N(3) 111.2(2)  
 C(20)–C(19)–C(21) 108.4(2)  
 N(3)–C(19)–C(21) 108.3(2)  
 C(20)–C(19)–C(22) 108.2(2)  
 N(3)–C(19)–C(22) 112.20(19)  
 C(21)–C(19)–C(22) 108.4(2)  
 N(5)–C(23)–C(24) 123.3(3)  
 C(25)–C(24)–C(23) 120.2(3)  
 C(24)–C(25)–C(26) 119.3(2)  
 C(25)–C(26)–C(34) 117.0(3)  
 C(25)–C(26)–C(27) 124.8(2)  
 C(34)–C(26)–C(27) 118.2(3)  
 C(28)–C(27)–C(26) 121.5(2)  
 C(27)–C(28)–C(29) 121.1(3)  
 C(33)–C(29)–C(30) 117.7(2)

C(33)-C(29)-C(28)	118.5(3)	C(55)-C(54)-C(53)	123.5(3)
C(30)-C(29)-C(28)	123.7(3)	C(56)-C(55)-C(54)	119.7(3)
C(31)-C(30)-C(29)	118.6(3)	C(57)-C(56)-C(55)	118.5(3)
C(30)-C(31)-C(32)	120.3(3)	C(56)-C(57)-C(58)	121.5(4)
N(6)-C(32)-C(31)	122.7(2)	C(57)-C(58)-C(53)	122.4(3)
N(6)-C(33)-C(29)	124.0(2)	C(71)-B(2)-C(77)	108.67(18)
N(6)-C(33)-C(34)	115.2(2)	C(71)-B(2)-C(65)	109.9(2)
C(29)-C(33)-C(34)	120.9(2)	C(77)-B(2)-C(65)	112.0(2)
N(5)-C(34)-C(26)	124.4(2)	C(71)-B(2)-C(59)	107.7(2)
N(5)-C(34)-C(33)	115.9(2)	C(77)-B(2)-C(59)	109.8(2)
C(26)-C(34)-C(33)	119.7(2)	C(65)-B(2)-C(59)	108.72(19)
C(41)-B(1)-C(53)	110.9(3)	C(60)-C(59)-C(64)	114.8(2)
C(41)-B(1)-C(35)	111.6(2)	C(60)-C(59)-B(2)	123.9(2)
C(53)-B(1)-C(35)	108.5(2)	C(64)-C(59)-B(2)	121.3(3)
C(41)-B(1)-C(47)	108.3(2)	C(61)-C(60)-C(59)	124.0(3)
C(53)-B(1)-C(47)	107.2(2)	C(62)-C(61)-C(60)	119.3(3)
C(35)-B(1)-C(47)	110.2(3)	C(63)-C(62)-C(61)	118.8(3)
C(36)-C(35)-C(40)	114.5(3)	C(62)-C(63)-C(64)	121.7(3)
C(36)-C(35)-B(1)	120.5(2)	C(63)-C(64)-C(59)	121.4(3)
C(40)-C(35)-B(1)	124.9(3)	C(70)-C(65)-C(66)	114.2(3)
C(35)-C(36)-C(37)	124.6(3)	C(70)-C(65)-B(2)	124.1(2)
C(38)-C(37)-C(36)	119.0(3)	C(66)-C(65)-B(2)	121.7(2)
C(37)-C(38)-C(39)	119.1(3)	C(67)-C(66)-C(65)	123.2(3)
C(38)-C(39)-C(40)	120.9(3)	C(68)-C(67)-C(66)	119.7(3)
C(39)-C(40)-C(35)	121.8(3)	C(69)-C(68)-C(67)	119.8(3)
C(42)-C(41)-C(46)	114.2(3)	C(68)-C(69)-C(70)	118.9(3)
C(42)-C(41)-B(1)	123.9(2)	C(65)-C(70)-C(69)	124.2(3)
C(46)-C(41)-B(1)	121.9(3)	C(76)-C(71)-C(72)	114.9(3)
C(43)-C(42)-C(41)	123.4(3)	C(76)-C(71)-B(2)	122.4(2)
C(44)-C(43)-C(42)	120.7(3)	C(72)-C(71)-B(2)	122.5(3)
C(43)-C(44)-C(45)	118.2(3)	C(73)-C(72)-C(71)	122.4(3)
C(46)-C(45)-C(44)	120.6(3)	C(74)-C(73)-C(72)	121.0(3)
C(45)-C(46)-C(41)	122.9(3)	C(73)-C(74)-C(75)	118.7(3)
C(52)-C(47)-C(48)	114.5(2)	C(76)-C(75)-C(74)	119.6(3)
C(52)-C(47)-B(1)	124.7(2)	C(75)-C(76)-C(71)	123.5(3)
C(48)-C(47)-B(1)	120.5(3)	C(82)-C(77)-C(78)	114.5(3)
C(49)-C(48)-C(47)	122.3(3)	C(82)-C(77)-B(2)	125.3(3)
C(50)-C(49)-C(48)	120.8(3)	C(78)-C(77)-B(2)	119.9(3)
C(49)-C(50)-C(51)	118.9(2)	C(79)-C(78)-C(77)	122.8(3)
C(50)-C(51)-C(52)	119.6(3)	C(80)-C(79)-C(78)	120.7(3)
C(47)-C(52)-C(51)	123.9(3)	C(79)-C(80)-C(81)	118.3(3)
C(58)-C(53)-C(54)	114.3(3)	C(80)-C(81)-C(82)	120.4(3)
C(58)-C(53)-B(1)	123.3(3)	C(77)-C(82)-C(81)	123.3(3)
C(54)-C(53)-B(1)	122.3(3)	N(7)-C(84)-C(83)	178.9(5)

**Tabelle 8.12.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{B}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (5b).**  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	20(1)	17(1)	19(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
N(1)	24(1)	25(1)	18(1)	-1(1)	5(1)	4(1)
N(2)	24(1)	16(1)	19(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
N(3)	20(1)	15(1)	23(1)	-3(1)	3(1)	0(1)
N(4)	21(1)	20(1)	21(1)	-2(1)	5(1)	1(1)
N(5)	20(1)	16(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
N(6)	26(1)	18(1)	25(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
C(1)	24(2)	24(2)	24(1)	-4(1)	4(1)	5(1)
C(2)	32(2)	22(2)	25(1)	-5(1)	-1(1)	5(1)
C(3)	39(2)	20(2)	32(1)	-9(1)	4(1)	4(2)
C(4)	49(2)	18(2)	37(1)	-3(1)	12(2)	-1(2)
C(5)	35(2)	22(2)	29(1)	0(1)	5(1)	1(1)
C(6)	23(2)	18(1)	24(1)	-4(1)	2(1)	3(1)
C(7)	31(2)	18(2)	23(1)	-2(1)	5(1)	2(1)
C(8)	22(2)	22(2)	23(1)	-6(1)	4(1)	-3(1)
C(9)	24(2)	18(1)	23(1)	1(1)	5(1)	-2(1)
C(10)	30(2)	37(2)	25(1)	-6(1)	0(1)	-5(2)
C(11)	25(2)	38(2)	31(1)	-5(1)	-3(1)	-2(2)
C(12)	21(2)	31(2)	33(1)	-1(1)	3(1)	4(1)
C(13)	28(2)	18(2)	24(1)	3(1)	3(1)	4(1)
C(14)	26(2)	33(2)	24(1)	-2(1)	1(1)	10(1)
C(15)	23(2)	31(2)	24(1)	1(1)	8(1)	4(2)
C(16)	31(2)	43(2)	35(1)	-2(1)	11(1)	-9(2)
C(17)	33(2)	44(2)	28(1)	9(1)	7(1)	6(2)
C(18)	43(2)	50(2)	36(1)	4(2)	17(1)	14(2)
C(19)	20(2)	19(1)	27(1)	0(1)	7(1)	2(1)
C(20)	24(2)	23(2)	34(1)	2(1)	7(1)	5(1)
C(21)	24(2)	27(2)	33(1)	-6(1)	6(1)	-5(1)
C(22)	25(2)	29(2)	30(1)	-1(1)	14(1)	1(1)
C(23)	27(2)	21(2)	24(1)	-3(1)	6(1)	1(1)
C(24)	28(2)	36(2)	24(1)	-4(1)	2(1)	1(1)
C(25)	25(2)	41(2)	25(1)	0(1)	2(1)	5(2)
C(26)	29(2)	29(2)	23(1)	2(1)	6(1)	12(1)
C(27)	44(2)	35(2)	29(1)	10(1)	3(1)	12(2)
C(28)	53(2)	26(2)	41(2)	13(1)	11(2)	13(2)
C(29)	39(2)	23(2)	31(1)	6(1)	16(1)	5(2)
C(30)	47(2)	18(2)	43(2)	6(1)	22(2)	-1(2)
C(31)	38(2)	29(2)	35(1)	-3(1)	16(1)	-9(2)
C(32)	29(2)	25(2)	27(1)	-2(1)	10(1)	-5(1)
C(33)	26(2)	18(2)	24(1)	1(1)	10(1)	2(1)
C(34)	23(2)	24(2)	21(1)	2(1)	10(1)	6(1)
B(1)	27(2)	21(2)	26(1)	3(1)	5(1)	0(2)
C(35)	25(2)	23(2)	33(1)	5(1)	7(1)	-5(1)
C(36)	29(2)	31(2)	39(1)	9(1)	14(1)	6(2)
C(37)	33(2)	30(2)	62(2)	12(2)	16(2)	7(2)
C(38)	27(2)	32(2)	81(2)	26(2)	5(2)	4(2)
C(39)	30(2)	45(2)	55(2)	23(2)	-13(2)	-13(2)
C(40)	34(2)	36(2)	39(1)	9(1)	1(2)	-11(2)
C(41)	32(2)	27(2)	33(1)	-2(1)	9(1)	-1(2)
C(42)	27(2)	28(2)	42(1)	-5(1)	5(1)	-3(2)
C(43)	31(2)	35(2)	60(2)	-12(2)	2(2)	-3(2)
C(44)	38(2)	49(3)	63(2)	-30(2)	15(2)	-3(2)
C(45)	76(3)	59(3)	40(2)	-16(2)	25(2)	-8(2)
C(46)	61(3)	36(2)	38(2)	-1(1)	21(2)	-2(2)
C(47)	27(2)	13(1)	30(1)	1(1)	9(1)	-1(1)
C(48)	30(2)	19(2)	27(1)	-3(1)	10(1)	-1(1)
C(49)	38(2)	22(2)	30(1)	-2(1)	-1(1)	2(2)
C(50)	50(2)	17(2)	27(1)	1(1)	9(1)	2(2)
C(51)	40(2)	27(2)	37(1)	0(1)	21(1)	-6(2)
C(52)	31(2)	22(2)	38(1)	4(1)	5(1)	0(2)
C(53)	28(2)	27(2)	24(1)	8(1)	5(1)	2(1)
C(54)	36(2)	34(2)	27(1)	-3(1)	9(1)	-5(2)
C(55)	50(2)	46(2)	27(1)	1(1)	2(1)	-22(2)
C(56)	35(2)	52(3)	41(2)	16(2)	-1(2)	-18(2)

C(57)	25(2)	48(2)	64(2)	18(2)	14(2)	4(2)
C(58)	34(2)	26(2)	50(2)	11(1)	11(2)	3(2)
B(2)	23(2)	20(2)	26(1)	-2(1)	1(1)	-1(2)
C(59)	21(2)	13(1)	29(1)	-5(1)	-1(1)	-2(1)
C(60)	25(2)	19(2)	29(1)	-5(1)	2(1)	-3(1)
C(61)	38(2)	28(2)	28(1)	-5(1)	8(1)	-6(2)
C(62)	50(2)	29(2)	24(1)	0(1)	0(1)	-5(2)
C(63)	43(2)	27(2)	34(1)	1(1)	-9(2)	1(2)
C(64)	28(2)	27(2)	35(1)	-4(1)	2(1)	4(2)
C(65)	24(2)	21(2)	34(1)	-1(1)	9(1)	3(1)
C(66)	34(2)	27(2)	41(1)	-1(1)	7(1)	0(2)
C(67)	46(2)	29(2)	54(2)	5(2)	16(2)	-6(2)
C(68)	46(2)	31(2)	78(2)	-8(2)	18(2)	-13(2)
C(69)	43(2)	40(2)	56(2)	-10(2)	5(2)	-15(2)
C(70)	39(2)	31(2)	40(1)	-6(1)	7(1)	-8(2)
C(71)	27(2)	23(2)	16(1)	2(1)	3(1)	0(1)
C(72)	30(2)	25(2)	25(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
C(73)	30(2)	37(2)	25(1)	-2(1)	2(1)	-4(2)
C(74)	25(2)	44(2)	29(1)	4(1)	-1(1)	7(2)
C(75)	39(2)	28(2)	33(1)	4(1)	4(1)	9(2)
C(76)	32(2)	23(2)	29(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
C(77)	16(2)	24(2)	28(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
C(78)	24(2)	28(2)	30(1)	-5(1)	8(1)	-1(1)
C(79)	29(2)	22(2)	40(1)	-9(1)	9(1)	-1(1)
C(80)	28(2)	37(2)	32(1)	-16(1)	4(1)	0(2)
C(81)	35(2)	44(2)	32(1)	-7(1)	15(1)	-3(2)
C(82)	28(2)	29(2)	37(1)	0(1)	10(1)	-6(2)
N(7)	71(3)	100(4)	80(2)	19(2)	-8(2)	18(3)
C(83)	74(4)	117(5)	119(4)	-11(4)	31(3)	40(4)
C(84)	45(3)	76(4)	73(3)	22(3)	-10(2)	5(3)

Tabelle 8.12.5

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^+\text{B}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (5b).**

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6393	2738	2919	29
H(1B)	7436	2391	3119	29
H(3)	7404	3610	2549	36
H(4)	8189	3962	1735	41
H(5)	8540	3337	955	34
H(7A)	8743	2282	660	29
H(7B)	7522	2197	575	29
H(8A)	7656	1259	288	27
H(8B)	7686	795	823	27
H(10)	5676	1065	16	37
H(11)	4064	1379	239	39
H(12)	3936	1853	1161	34
H(14A)	4853	2055	2233	33
H(14B)	5561	2531	1975	33
H(16A)	5847	842	2551	54
H(16B)	4802	1203	2469	54
H(16C)	5131	855	3085	54
H(17A)	6548	1193	3827	52
H(17B)	7229	1729	3671	52
H(17C)	7285	1141	3306	52
H(18A)	4952	1722	3667	63
H(18B)	4700	2121	3082	63
H(18C)	5645	2273	3585	63

H(20A)	9552	856	1849	40
H(20B)	10304	684	1363	40
H(20C)	9107	529	1238	40
H(21A)	9942	1905	1829	42
H(21B)	10078	2190	1188	42
H(21C)	10839	1691	1456	42
H(22A)	10373	1239	438	41
H(22B)	9473	1682	217	41
H(22C)	9230	1012	234	41
H(23)	9254	2358	2725	29
H(24)	10538	2178	3517	35
H(25)	10808	1258	3892	36
H(27)	10249	197	3834	43
H(28)	9163	-491	3391	47
H(30)	7670	-767	2581	42
H(31)	6468	-469	1784	40
H(32)	6365	491	1500	32
H(36)	3641	8848	815	39
H(37)	5069	8261	1021	49
H(38)	5996	8266	1988	56
H(39)	5474	8866	2732	54
H(40)	4126	9508	2497	44
H(42)	2777	10826	1308	38
H(43)	2652	11592	1955	51
H(44)	2452	11444	2971	59
H(45)	2342	10500	3323	68
H(46)	2402	9735	2667	53
H(48)	1029	9942	567	30
H(49)	925	10355	-392	36
H(50)	2400	10532	-843	37
H(51)	4009	10299	-313	40
H(52)	4114	9925	663	36
H(54)	2174	8522	1045	38
H(55)	725	7947	1003	49
H(56)	-758	8287	1384	52
H(57)	-717	9182	1832	54
H(58)	726	9759	1875	43
H(60)	407	3517	1334	29
H(61)	437	3241	2340	37
H(62)	1876	2758	2831	42
H(63)	3250	2572	2301	43
H(64)	3240	2859	1298	36
H(66)	2176	4245	-405	40
H(67)	3260	5024	-435	51
H(68)	4288	5318	445	61
H(69)	4207	4830	1356	55
H(70)	3135	4042	1370	43
H(72)	161	2810	-83	32
H(73)	-1542	3022	-404	37
H(74)	-2180	3940	-300	39
H(75)	-1051	4662	119	40
H(76)	663	4450	420	34
H(78)	1635	2280	529	32
H(79)	2021	1530	-86	36
H(80)	2839	1698	-945	39
H(81)	3335	2637	-1148	43
H(82)	2937	3386	-536	37

---



**Tabelle 8.12.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>†</sup>B<sub>2</sub>)(phen)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN (5b).**

Summenformel	C <sub>84</sub> H <sub>80</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>7</sub>	
Molmasse	1265.02	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zelldimensionen	$a = 13.2174(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 23.5657(17)$ Å	$\beta = 96.735(8)^\circ$
	$c = 22.3146(16)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	6902.5(8) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.217 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.270 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.45 x 0.43 x 0.40 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.68 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	107411	
Unabhängige Reflexe	13848 (Rint = 0.0868)	
Absorptionskorrektur	keine	
Max. und min. Transmission	0.8997 und 0.8882	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	Parameter aus RSA 0429	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	13848 / 0 / 853	
Endgültige R-Werte [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0679	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0777, wR2 = 0.0756	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.03P)^2]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.828	
Größtes Maximum und Minimum	0.222 und -0.194 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 8.12.7

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{B}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (5b).

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	7563(1)	1607(1)	1958(1)	42(1)
N(1)	6395(1)	1938(1)	2522(1)	49(1)
N(2)	7687(1)	2412(1)	1854(1)	44(1)
N(3)	8306(1)	1583(1)	1124(1)	43(1)
N(4)	6399(1)	1591(1)	1352(1)	45(1)
N(5)	8730(1)	1558(1)	2618(1)	48(1)
N(6)	7521(1)	769(1)	2105(1)	51(1)
C(1)	6897(2)	2478(1)	2760(1)	55(1)
C(2)	7395(2)	2769(1)	2274(1)	51(1)
C(3)	7560(2)	3344(1)	2232(1)	65(1)
C(4)	8012(2)	3552(1)	1752(1)	72(1)
C(5)	8252(2)	3185(1)	1306(1)	61(1)
C(6)	8073(2)	2612(1)	1366(1)	45(1)
C(7)	8187(2)	2184(1)	886(1)	48(1)
C(8)	7575(2)	1218(1)	721(1)	51(1)
C(9)	6501(2)	1362(1)	811(1)	49(1)
C(10)	5659(2)	1280(1)	393(1)	66(1)
C(11)	4714(2)	1454(1)	530(1)	75(1)
C(12)	4629(2)	1717(1)	1069(1)	63(1)
C(13)	5494(2)	1782(1)	1476(1)	50(1)
C(14)	5512(2)	2101(1)	2060(1)	56(1)
C(15)	5973(2)	1604(1)	3036(1)	57(1)
C(16)	5419(2)	1076(1)	2772(1)	76(1)
C(17)	6838(2)	1418(1)	3501(1)	73(1)
C(18)	5236(2)	1963(1)	3362(1)	84(1)
C(19)	9415(2)	1385(1)	1092(1)	47(1)
C(20)	9593(2)	808(1)	1395(1)	60(1)
C(21)	10139(2)	1812(1)	1430(1)	62(1)
C(22)	9660(2)	1336(1)	439(1)	61(1)
C(23)	9344(2)	1960(1)	2877(1)	54(1)
C(24)	10105(2)	1855(1)	3346(1)	61(1)
C(25)	10259(2)	1321(1)	3565(1)	67(1)
C(26)	9645(2)	880(1)	3311(1)	58(1)
C(27)	9719(2)	298(1)	3507(1)	79(1)
C(28)	9096(2)	-104(1)	3244(1)	83(1)
C(29)	8325(2)	27(1)	2757(1)	64(1)
C(30)	7656(2)	-373(1)	2464(1)	77(1)
C(31)	6957(2)	-197(1)	2005(1)	76(1)
C(32)	6907(2)	370(1)	1838(1)	63(1)
C(33)	8231(2)	591(1)	2559(1)	52(1)
C(34)	8893(2)	1017(1)	2840(1)	50(1)
B(1)	2657(2)	9633(1)	1448(1)	52(1)
C(35)	3701(2)	9262(1)	1638(1)	54(1)
C(36)	4057(2)	8878(1)	1231(1)	69(1)
C(37)	4881(2)	8527(1)	1361(1)	87(1)
C(38)	5402(2)	8532(1)	1915(2)	94(1)
C(39)	5104(2)	8892(1)	2347(1)	90(1)
C(40)	4275(2)	9264(1)	2202(1)	72(1)
C(41)	2593(2)	10178(1)	1903(1)	59(1)
C(42)	2698(2)	10738(1)	1728(1)	64(1)
C(43)	2629(2)	11193(1)	2113(1)	81(1)
C(44)	2479(2)	11106(1)	2702(2)	99(1)
C(45)	2387(3)	10565(2)	2900(1)	108(1)
C(46)	2431(2)	10112(1)	2506(1)	90(1)
C(47)	2625(2)	9877(1)	750(1)	49(1)
C(48)	1702(2)	10008(1)	408(1)	56(1)
C(49)	1630(2)	10250(1)	-160(1)	64(1)
C(50)	2497(2)	10361(1)	-418(1)	69(1)
C(51)	3426(2)	10239(1)	-105(1)	71(1)
C(52)	3483(2)	10005(1)	473(1)	63(1)
C(53)	1666(2)	9213(1)	1464(1)	54(1)

C(54)	1632(2)	8666(1)	1221(1)	69(1)
C(55)	779(3)	8321(1)	1186(1)	84(1)
C(56)	-91(2)	8509(1)	1394(1)	91(1)
C(57)	-96(2)	9035(1)	1637(1)	95(1)
C(58)	763(2)	9379(1)	1674(1)	77(1)
B(2)	1814(2)	3445(1)	485(1)	48(1)
C(59)	1809(2)	3230(1)	1187(1)	46(1)
C(60)	1005(2)	3325(1)	1521(1)	53(1)
C(61)	1018(2)	3158(1)	2120(1)	64(1)
C(62)	1848(2)	2881(1)	2406(1)	70(1)
C(63)	2653(2)	2771(1)	2095(1)	70(1)
C(64)	2637(2)	2942(1)	1499(1)	60(1)
C(65)	2540(2)	4015(1)	479(1)	54(1)
C(66)	2583(2)	4341(1)	-39(1)	71(1)
C(67)	3209(2)	4811(1)	-59(1)	90(1)
C(68)	3801(2)	4985(1)	451(2)	99(1)
C(69)	3763(2)	4693(1)	977(1)	98(1)
C(70)	3148(2)	4219(1)	985(1)	73(1)
C(71)	640(2)	3600(1)	212(1)	47(1)
C(72)	-58(2)	3194(1)	-40(1)	54(1)
C(73)	-1069(2)	3317(1)	-226(1)	63(1)
C(74)	-1435(2)	3858(1)	-171(1)	68(1)
C(75)	-781(2)	4271(1)	72(1)	68(1)
C(76)	227(2)	4143(1)	257(1)	59(1)
C(77)	2218(2)	2926(1)	76(1)	49(1)
C(78)	1994(2)	2359(1)	193(1)	57(1)
C(79)	2218(2)	1914(1)	-174(1)	65(1)
C(80)	2690(2)	2014(1)	-678(1)	69(1)
C(81)	2939(2)	2558(1)	-808(1)	77(1)
C(82)	2712(2)	3004(1)	-436(1)	66(1)
N(7)	6199(4)	2765(2)	-36(2)	181(2)
C(83)	5171(5)	3476(3)	525(3)	235(3)
C(84)	5696(5)	3103(3)	240(3)	171(3)

Tabelle 8.12.8 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>B<sub>2</sub>)(phen)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN (5b).

Fe(1)-N(2)	1.9201(14)	C(8)-C(9)	1.495(3)
Fe(1)-N(4)	1.9244(15)	C(9)-C(10)	1.380(3)
Fe(1)-N(6)	2.0030(15)	C(10)-C(11)	1.382(3)
Fe(1)-N(5)	2.0079(16)	C(11)-C(12)	1.371(3)
Fe(1)-N(3)	2.2047(14)	C(12)-C(13)	1.382(3)
Fe(1)-N(1)	2.2432(16)	C(13)-C(14)	1.502(3)
N(1)-C(1)	1.503(2)	C(15)-C(17)	1.516(3)
N(1)-C(14)	1.513(2)	C(15)-C(16)	1.527(3)
N(1)-C(15)	1.548(2)	C(15)-C(18)	1.535(3)
N(2)-C(6)	1.343(2)	C(19)-C(21)	1.525(3)
N(2)-C(2)	1.349(2)	C(19)-C(22)	1.535(3)
N(3)-C(8)	1.509(2)	C(19)-C(20)	1.525(2)
N(3)-C(7)	1.514(2)	C(23)-C(24)	1.386(3)
N(3)-C(19)	1.548(2)	C(24)-C(25)	1.358(3)
N(4)-C(9)	1.343(2)	C(25)-C(26)	1.396(3)
N(4)-C(13)	1.337(2)	C(26)-C(34)	1.396(3)
N(5)-C(23)	1.335(2)	C(26)-C(27)	1.441(3)
N(5)-C(34)	1.376(2)	C(27)-C(28)	1.343(4)
N(6)-C(32)	1.337(2)	C(28)-C(29)	1.432(3)
N(6)-C(33)	1.365(3)	C(29)-C(33)	1.401(3)
C(1)-C(2)	1.498(3)	C(29)-C(30)	1.400(3)
C(2)-C(3)	1.379(3)	C(30)-C(31)	1.360(4)
C(3)-C(4)	1.377(3)	C(31)-C(32)	1.386(3)
C(4)-C(5)	1.382(3)	C(33)-C(34)	1.428(3)
C(5)-C(6)	1.380(2)	B(1)-C(41)	1.645(3)
C(6)-C(7)	1.493(2)	B(1)-C(53)	1.646(3)

B(1)–C(35)	1.647(3)
B(1)–C(47)	1.655(3)
C(35)–C(40)	1.392(3)
C(35)–C(36)	1.401(3)
C(36)–C(37)	1.371(3)
C(37)–C(38)	1.343(4)
C(38)–C(39)	1.377(4)
C(39)–C(40)	1.411(4)
C(41)–C(46)	1.397(3)
C(41)–C(42)	1.388(3)
C(42)–C(43)	1.384(3)
C(43)–C(44)	1.367(4)
C(44)–C(45)	1.361(4)
C(45)–C(46)	1.387(3)
C(47)–C(52)	1.388(3)
C(47)–C(48)	1.396(3)
C(48)–C(49)	1.381(3)
C(49)–C(50)	1.367(3)
C(50)–C(51)	1.370(3)
C(51)–C(52)	1.397(3)
C(53)–C(58)	1.388(3)
C(53)–C(54)	1.398(3)
C(54)–C(55)	1.385(3)
C(55)–C(56)	1.363(4)
C(56)–C(57)	1.354(4)
C(57)–C(58)	1.391(4)
B(2)–C(71)	1.639(3)
B(2)–C(59)	1.646(3)

B(2)–C(77)	1.652(3)
B(2)–C(65)	1.651(3)
C(59)–C(60)	1.388(3)
C(59)–C(64)	1.401(3)
C(60)–C(61)	1.391(3)
C(61)–C(62)	1.369(3)
C(62)–C(63)	1.361(3)
C(63)–C(64)	1.387(3)
C(65)–C(70)	1.393(3)
C(65)–C(66)	1.396(3)
C(66)–C(67)	1.386(3)
C(67)–C(68)	1.365(4)
C(68)–C(69)	1.368(4)
C(69)–C(70)	1.384(3)
C(71)–C(72)	1.401(3)
C(71)–C(76)	1.399(3)
C(72)–C(73)	1.382(3)
C(73)–C(74)	1.374(3)
C(74)–C(75)	1.372(3)
C(75)–C(76)	1.381(3)
C(77)–C(82)	1.393(3)
C(77)–C(78)	1.400(3)
C(78)–C(79)	1.385(3)
C(79)–C(80)	1.368(3)
C(80)–C(81)	1.365(3)
C(81)–C(82)	1.394(3)
N(7)–C(84)	1.246(7)
C(83)–C(84)	1.328(8)

N(2)–Fe(1)–N(4)	90.40(6)
N(2)–Fe(1)–N(6)	176.07(7)
N(4)–Fe(1)–N(6)	93.52(7)
N(2)–Fe(1)–N(5)	94.35(6)
N(4)–Fe(1)–N(5)	174.88(6)
N(6)–Fe(1)–N(5)	81.75(6)
N(2)–Fe(1)–N(3)	82.58(6)
N(4)–Fe(1)–N(3)	78.77(6)
N(6)–Fe(1)–N(3)	97.85(6)
N(5)–Fe(1)–N(3)	103.74(6)
N(2)–Fe(1)–N(1)	78.34(6)
N(4)–Fe(1)–N(1)	81.65(6)
N(6)–Fe(1)–N(1)	102.54(6)
N(5)–Fe(1)–N(1)	97.40(6)
N(3)–Fe(1)–N(1)	152.44(5)
C(1)–N(1)–C(14)	107.49(15)
C(1)–N(1)–C(15)	110.51(14)
C(14)–N(1)–C(15)	108.50(16)
C(1)–N(1)–Fe(1)	100.87(12)
C(14)–N(1)–Fe(1)	103.44(10)
C(15)–N(1)–Fe(1)	124.77(11)
C(6)–N(2)–C(2)	120.81(15)
C(6)–N(2)–Fe(1)	119.43(11)
C(2)–N(2)–Fe(1)	119.76(13)
C(8)–N(3)–C(7)	106.89(14)
C(8)–N(3)–C(19)	110.22(13)
C(7)–N(3)–C(19)	109.03(14)
C(8)–N(3)–Fe(1)	101.50(11)
C(7)–N(3)–Fe(1)	103.53(10)
C(19)–N(3)–Fe(1)	124.34(10)
C(9)–N(4)–C(13)	120.45(16)
C(9)–N(4)–Fe(1)	118.84(14)
C(13)–N(4)–Fe(1)	120.64(12)
C(23)–N(5)–C(34)	116.15(17)
C(23)–N(5)–Fe(1)	130.75(13)
C(34)–N(5)–Fe(1)	113.08(12)
C(32)–N(6)–C(33)	116.27(17)
C(32)–N(6)–Fe(1)	130.37(15)
C(33)–N(6)–Fe(1)	113.35(12)
C(2)–C(1)–N(1)	110.12(14)
N(2)–C(2)–C(3)	120.33(19)

N(2)–C(2)–C(1)	113.83(16)
C(3)–C(2)–C(1)	125.84(17)
C(4)–C(3)–C(2)	119.33(18)
C(3)–C(4)–C(5)	119.66(19)
C(6)–C(5)–C(4)	119.1(2)
N(2)–C(6)–C(5)	120.54(17)
N(2)–C(6)–C(7)	115.10(15)
C(5)–C(6)–C(7)	124.09(17)
C(6)–C(7)–N(3)	113.34(14)
C(9)–C(8)–N(3)	110.02(14)
N(4)–C(9)–C(10)	120.4(2)
N(4)–C(9)–C(8)	114.14(16)
C(10)–C(9)–C(8)	125.43(18)
C(9)–C(10)–C(11)	119.1(2)
C(12)–C(11)–C(10)	119.8(2)
C(11)–C(12)–C(13)	118.7(2)
N(4)–C(13)–C(12)	121.29(18)
N(4)–C(13)–C(14)	115.06(17)
C(12)–C(13)–C(14)	123.5(2)
C(13)–C(14)–N(1)	113.37(16)
C(17)–C(15)–C(16)	108.43(19)
C(17)–C(15)–C(18)	107.72(17)
C(16)–C(15)–C(18)	109.2(2)
C(17)–C(15)–N(1)	110.26(18)
C(16)–C(15)–N(1)	109.08(15)
C(18)–C(15)–N(1)	112.04(17)
C(21)–C(19)–C(22)	109.24(17)
C(21)–C(19)–C(20)	108.29(17)
C(22)–C(19)–C(20)	108.33(15)
C(21)–C(19)–N(3)	108.76(15)
C(22)–C(19)–N(3)	111.86(16)
C(20)–C(19)–N(3)	110.28(15)
N(5)–C(23)–C(24)	123.38(19)
C(25)–C(24)–C(23)	120.2(2)
C(24)–C(25)–C(26)	119.2(2)
C(34)–C(26)–C(25)	117.54(19)
C(34)–C(26)–C(27)	117.7(2)
C(25)–C(26)–C(27)	124.7(2)
C(28)–C(27)–C(26)	121.5(2)
C(27)–C(28)–C(29)	121.7(2)
C(33)–C(29)–C(30)	117.5(2)

C(33)-C(29)-C(28)	118.1(2)	C(55)-C(54)-C(53)	123.5(3)
C(30)-C(29)-C(28)	124.3(2)	C(56)-C(55)-C(54)	120.3(3)
C(31)-C(30)-C(29)	118.9(2)	C(57)-C(56)-C(55)	118.6(3)
C(30)-C(31)-C(32)	120.1(2)	C(56)-C(57)-C(58)	121.1(3)
N(6)-C(32)-C(31)	123.4(2)	C(53)-C(58)-C(57)	122.9(3)
N(6)-C(33)-C(29)	123.70(19)	C(71)-B(2)-C(59)	108.26(16)
N(6)-C(33)-C(34)	116.18(16)	C(71)-B(2)-C(77)	108.25(15)
C(29)-C(33)-C(34)	120.1(2)	C(59)-B(2)-C(77)	109.58(15)
N(5)-C(34)-C(26)	123.55(18)	C(71)-B(2)-C(65)	109.94(16)
N(5)-C(34)-C(33)	115.60(17)	C(59)-B(2)-C(65)	108.95(15)
C(26)-C(34)-C(33)	120.85(18)	C(77)-B(2)-C(65)	111.79(17)
C(41)-B(1)-C(53)	110.96(18)	C(60)-C(59)-C(64)	114.43(18)
C(41)-B(1)-C(35)	110.98(17)	C(60)-C(59)-B(2)	123.39(17)
C(53)-B(1)-C(35)	108.64(15)	C(64)-C(59)-B(2)	122.16(19)
C(41)-B(1)-C(47)	108.16(15)	C(61)-C(60)-C(59)	123.1(2)
C(53)-B(1)-C(47)	107.31(16)	C(62)-C(61)-C(60)	120.2(2)
C(35)-B(1)-C(47)	110.73(17)	C(63)-C(62)-C(61)	118.9(2)
C(40)-C(35)-C(36)	113.5(2)	C(62)-C(63)-C(64)	120.7(2)
C(40)-C(35)-B(1)	125.6(2)	C(63)-C(64)-C(59)	122.7(2)
C(36)-C(35)-B(1)	120.79(19)	C(70)-C(65)-C(66)	113.87(19)
C(37)-C(36)-C(35)	124.9(2)	C(70)-C(65)-B(2)	123.75(18)
C(38)-C(37)-C(36)	119.8(3)	C(66)-C(65)-B(2)	122.37(18)
C(37)-C(38)-C(39)	119.5(3)	C(67)-C(66)-C(65)	123.4(2)
C(38)-C(39)-C(40)	120.1(3)	C(68)-C(67)-C(66)	119.9(3)
C(35)-C(40)-C(39)	122.1(3)	C(67)-C(68)-C(69)	119.3(2)
C(46)-C(41)-C(42)	114.1(2)	C(68)-C(69)-C(70)	119.8(3)
C(46)-C(41)-B(1)	122.17(19)	C(69)-C(70)-C(65)	123.6(2)
C(42)-C(41)-B(1)	123.70(18)	C(72)-C(71)-C(76)	114.1(2)
C(43)-C(42)-C(41)	123.1(2)	C(72)-C(71)-B(2)	123.13(17)
C(44)-C(43)-C(42)	120.6(3)	C(76)-C(71)-B(2)	122.54(17)
C(43)-C(44)-C(45)	118.7(2)	C(73)-C(72)-C(71)	123.02(19)
C(44)-C(45)-C(46)	120.3(3)	C(74)-C(73)-C(72)	120.4(2)
C(41)-C(46)-C(45)	123.2(3)	C(75)-C(74)-C(73)	118.8(2)
C(52)-C(47)-C(48)	114.56(18)	C(74)-C(75)-C(76)	120.2(2)
C(52)-C(47)-B(1)	124.23(19)	C(75)-C(76)-C(71)	123.4(2)
C(48)-C(47)-B(1)	121.08(19)	C(82)-C(77)-C(78)	114.14(18)
C(49)-C(48)-C(47)	123.7(2)	C(82)-C(77)-B(2)	124.66(17)
C(50)-C(49)-C(48)	119.7(2)	C(78)-C(77)-B(2)	120.93(17)
C(49)-C(50)-C(51)	119.3(2)	C(79)-C(78)-C(77)	123.3(2)
C(50)-C(51)-C(52)	120.2(2)	C(80)-C(79)-C(78)	120.3(2)
C(47)-C(52)-C(51)	122.6(2)	C(79)-C(80)-C(81)	118.8(2)
C(58)-C(53)-C(54)	113.7(2)	C(80)-C(81)-C(82)	120.6(2)
C(58)-C(53)-B(1)	123.69(19)	C(77)-C(82)-C(81)	122.9(2)
C(54)-C(53)-B(1)	122.4(2)	N(7)-C(84)-C(83)	178.3(8)

**Tabelle 8.12.9 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^+\text{B}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (5b).**  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	44(1)	42(1)	41(1)	-1(1)	6(1)	3(1)
N(1)	46(1)	59(1)	41(1)	1(1)	7(1)	8(1)
N(2)	46(1)	46(1)	39(1)	-3(1)	5(1)	9(1)
N(3)	44(1)	37(1)	48(1)	-5(1)	9(1)	1(1)
N(4)	43(1)	49(1)	43(1)	-2(1)	6(1)	3(1)
N(5)	51(1)	44(1)	50(1)	-2(1)	12(1)	1(1)
N(6)	50(1)	52(1)	53(1)	-2(1)	15(1)	-6(1)
C(1)	58(2)	61(1)	47(1)	-10(1)	8(1)	13(1)
C(2)	56(2)	51(1)	47(1)	-8(1)	4(1)	11(1)
C(3)	83(2)	47(1)	66(1)	-15(1)	10(1)	10(1)
C(4)	99(2)	41(1)	80(2)	-8(1)	22(1)	1(1)
C(5)	77(2)	45(1)	63(1)	1(1)	14(1)	0(1)
C(6)	46(1)	42(1)	47(1)	0(1)	4(1)	6(1)
C(7)	58(2)	43(1)	45(1)	1(1)	10(1)	5(1)
C(8)	54(2)	51(1)	49(1)	-13(1)	7(1)	-3(1)
C(9)	49(2)	52(1)	45(1)	-6(1)	6(1)	-1(1)
C(10)	60(2)	85(2)	51(1)	-16(1)	0(1)	-6(1)
C(11)	55(2)	99(2)	65(1)	-11(1)	-12(1)	-2(1)
C(12)	41(2)	80(2)	66(1)	-2(1)	1(1)	6(1)
C(13)	45(1)	54(1)	49(1)	4(1)	5(1)	6(1)
C(14)	48(2)	70(1)	49(1)	0(1)	7(1)	16(1)
C(15)	52(2)	75(1)	48(1)	5(1)	16(1)	9(1)
C(16)	63(2)	91(2)	77(2)	5(1)	24(1)	-9(1)
C(17)	68(2)	98(2)	55(1)	19(1)	13(1)	16(1)
C(18)	80(2)	109(2)	68(2)	9(1)	35(1)	28(2)
C(19)	44(1)	44(1)	55(1)	-3(1)	14(1)	4(1)
C(20)	56(2)	55(1)	72(1)	3(1)	17(1)	12(1)
C(21)	51(2)	66(1)	69(1)	-11(1)	15(1)	-6(1)
C(22)	65(2)	60(1)	64(1)	-9(1)	26(1)	1(1)
C(23)	58(2)	51(1)	53(1)	-6(1)	10(1)	1(1)
C(24)	58(2)	69(1)	56(1)	-9(1)	6(1)	-1(1)
C(25)	62(2)	88(2)	51(1)	-4(1)	6(1)	15(1)
C(26)	61(2)	64(1)	52(1)	5(1)	15(1)	13(1)
C(27)	94(2)	78(2)	67(1)	21(1)	14(1)	22(2)
C(28)	110(3)	56(1)	85(2)	17(1)	25(2)	15(1)
C(29)	83(2)	51(1)	64(1)	9(1)	28(1)	6(1)
C(30)	107(2)	45(1)	87(2)	2(1)	45(2)	-8(1)
C(31)	98(2)	57(1)	77(2)	-8(1)	32(2)	-23(1)
C(32)	68(2)	59(1)	65(1)	-8(1)	20(1)	-18(1)
C(33)	59(2)	45(1)	55(1)	-1(1)	25(1)	1(1)
C(34)	53(2)	54(1)	46(1)	4(1)	17(1)	7(1)
B(1)	54(2)	51(1)	51(1)	5(1)	11(1)	3(1)
C(35)	49(2)	55(1)	59(1)	12(1)	11(1)	-2(1)
C(36)	66(2)	68(1)	77(2)	14(1)	20(1)	19(1)
C(37)	73(2)	76(2)	117(2)	25(2)	18(2)	22(1)
C(38)	59(2)	74(2)	150(3)	43(2)	13(2)	7(1)
C(39)	59(2)	101(2)	102(2)	40(2)	-23(2)	-22(2)
C(40)	60(2)	76(2)	77(2)	14(1)	-1(1)	-14(1)
C(41)	59(2)	59(1)	62(1)	-1(1)	16(1)	3(1)
C(42)	52(2)	61(1)	78(1)	-10(1)	11(1)	-1(1)
C(43)	65(2)	67(1)	112(2)	-24(1)	13(2)	-2(1)
C(44)	78(2)	99(2)	124(3)	-52(2)	30(2)	-3(2)
C(45)	131(3)	124(3)	78(2)	-30(2)	45(2)	-4(2)
C(46)	121(3)	81(2)	74(2)	-7(1)	39(2)	4(2)
C(47)	54(2)	40(1)	55(1)	0(1)	12(1)	3(1)
C(48)	64(2)	48(1)	56(1)	0(1)	11(1)	3(1)
C(49)	85(2)	51(1)	56(1)	0(1)	3(1)	8(1)
C(50)	110(2)	47(1)	53(1)	2(1)	18(1)	7(1)
C(51)	89(2)	59(1)	70(1)	5(1)	37(1)	-1(1)
C(52)	63(2)	59(1)	69(1)	9(1)	17(1)	2(1)
C(53)	55(2)	57(1)	51(1)	15(1)	9(1)	3(1)
C(54)	74(2)	75(2)	60(1)	-5(1)	13(1)	-14(1)
C(55)	103(3)	88(2)	61(1)	-1(1)	8(1)	-30(2)
C(56)	73(2)	107(2)	90(2)	29(2)	-5(2)	-31(2)

C(57)	54(2)	99(2)	134(2)	44(2)	27(2)	3(2)
C(58)	62(2)	64(1)	108(2)	26(1)	25(1)	8(1)
B(2)	48(2)	46(1)	50(1)	-2(1)	7(1)	-3(1)
C(59)	44(1)	41(1)	53(1)	-7(1)	3(1)	-3(1)
C(60)	56(2)	48(1)	53(1)	-3(1)	4(1)	-6(1)
C(61)	74(2)	66(1)	53(1)	-5(1)	14(1)	-11(1)
C(62)	96(2)	63(1)	49(1)	3(1)	-1(1)	-11(1)
C(63)	80(2)	57(1)	66(2)	2(1)	-14(1)	6(1)
C(64)	58(2)	57(1)	64(1)	-4(1)	2(1)	6(1)
C(65)	50(2)	49(1)	64(1)	-3(1)	11(1)	-3(1)
C(66)	77(2)	60(1)	78(2)	6(1)	11(1)	-11(1)
C(67)	100(3)	65(2)	110(2)	16(1)	29(2)	-15(2)
C(68)	100(3)	66(2)	135(3)	-6(2)	28(2)	-33(2)
C(69)	100(3)	82(2)	111(2)	-13(2)	5(2)	-40(2)
C(70)	77(2)	64(1)	76(2)	-8(1)	7(1)	-21(1)
C(71)	53(1)	48(1)	41(1)	3(1)	8(1)	-1(1)
C(72)	55(2)	54(1)	52(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
C(73)	58(2)	73(2)	57(1)	-5(1)	0(1)	-7(1)
C(74)	55(2)	87(2)	60(1)	7(1)	-2(1)	10(1)
C(75)	69(2)	63(1)	71(1)	6(1)	4(1)	17(1)
C(76)	63(2)	51(1)	61(1)	-1(1)	2(1)	3(1)
C(77)	39(1)	54(1)	54(1)	-5(1)	7(1)	0(1)
C(78)	57(2)	53(1)	65(1)	-9(1)	19(1)	-3(1)
C(79)	59(2)	54(1)	83(2)	-15(1)	14(1)	-3(1)
C(80)	55(2)	78(2)	77(2)	-29(1)	14(1)	1(1)
C(81)	76(2)	92(2)	69(2)	-16(1)	31(1)	-4(1)
C(82)	66(2)	67(1)	69(1)	-5(1)	23(1)	-7(1)
N(7)	137(5)	216(5)	179(4)	72(4)	-30(3)	6(3)
C(83)	150(6)	242(7)	325(8)	-54(6)	75(5)	64(5)
C(84)	107(5)	187(6)	207(7)	64(5)	-33(4)	-3(4)

Tabelle 8.12.10

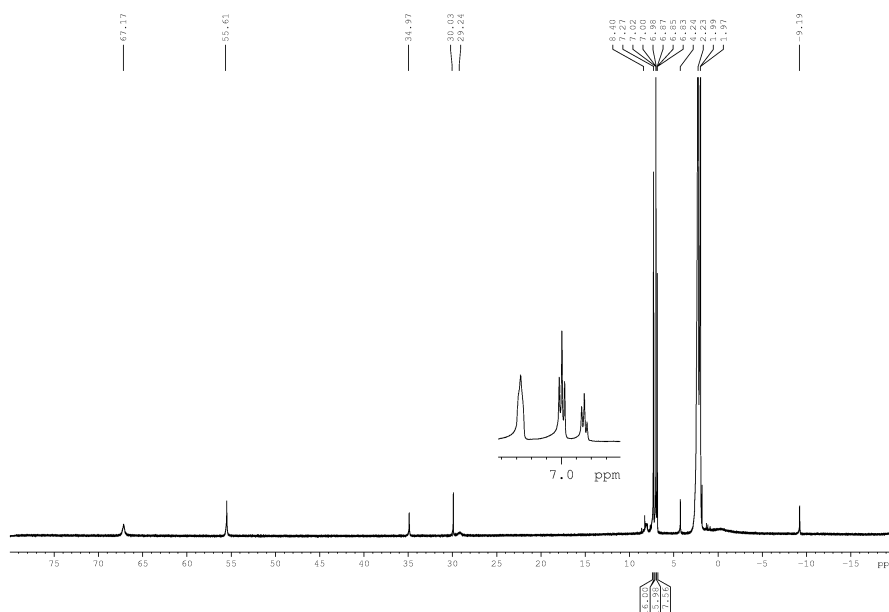
**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^+\text{B}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (5b).**

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6392	2728	2901	66
H(1B)	7404	2393	3098	66
H(3)	7368	3590	2525	78
H(4)	8155	3937	1727	87
H(5)	8530	3323	971	73
H(7A)	8777	2280	686	58
H(7B)	7593	2201	586	58
H(8A)	7676	1280	303	61
H(8B)	7704	821	815	61
H(10)	5727	1111	23	79
H(11)	4137	1392	256	89
H(12)	4002	1849	1160	75
H(14A)	4879	2030	2228	67
H(14B)	5549	2504	1978	67
H(16A)	5892	835	2598	114
H(16B)	4883	1187	2466	114
H(16C)	5134	875	3086	114
H(17A)	6570	1194	3805	110
H(17B)	7176	1746	3684	110
H(17C)	7314	1195	3308	110
H(18A)	4951	1733	3655	125
H(18B)	4698	2104	3074	125
H(18C)	5598	2276	3561	125

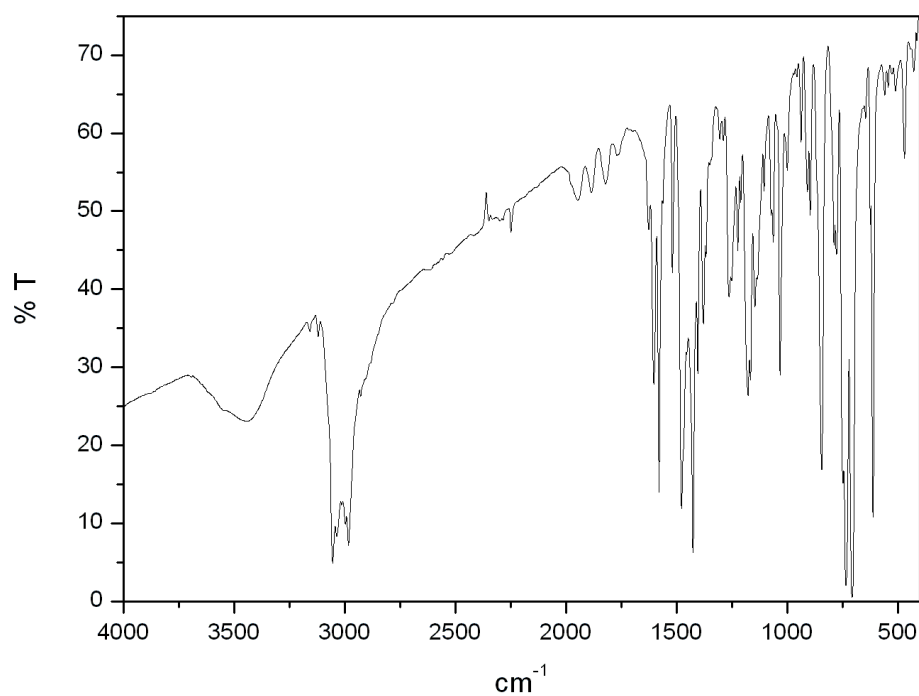
H(20A)	10268	678	1349	90
H(20B)	9104	541	1211	90
H(20C)	9520	841	1817	90
H(21A)	10824	1672	1452	92
H(21B)	9957	1864	1831	92
H(21C)	10090	2168	1220	92
H(22A)	9515	1690	234	92
H(22B)	9250	1042	236	92
H(22C)	10368	1245	438	92
H(23)	9257	2331	2735	64
H(24)	10512	2151	3511	73
H(25)	10767	1249	3881	81
H(27)	10208	197	3823	95
H(28)	9167	-476	3381	99
H(30)	7689	-751	2581	92
H(31)	6513	-458	1803	91
H(32)	6420	478	1524	76
H(36)	3707	8859	845	83
H(37)	5079	8286	1065	105
H(38)	5960	8294	2006	113
H(39)	5450	8891	2735	108
H(40)	4105	9518	2493	86
H(42)	2821	10811	1333	76
H(43)	2684	11561	1970	97
H(44)	2442	11412	2963	119
H(45)	2293	10498	3300	130
H(46)	2350	9747	2652	107
H(48)	1101	9928	570	67
H(49)	996	10336	-365	77
H(50)	2457	10518	-803	83
H(51)	4019	10313	-277	85
H(52)	4122	9932	681	75
H(54)	2214	8526	1074	83
H(55)	799	7959	1020	101
H(56)	-668	8280	1369	109
H(57)	-684	9168	1782	114
H(58)	732	9737	1846	92
H(60)	429	3510	1337	63
H(61)	462	3235	2326	77
H(62)	1863	2769	2807	84
H(63)	3218	2580	2283	83
H(64)	3199	2862	1298	72
H(66)	2170	4239	-389	85
H(67)	3226	5008	-419	108
H(68)	4226	5298	440	119
H(69)	4151	4813	1329	118
H(70)	3139	4027	1348	87
H(72)	169	2824	-84	65
H(73)	-1503	3032	-389	76
H(74)	-2115	3942	-296	82
H(75)	-1017	4640	113	81
H(76)	653	4432	419	71
H(78)	1679	2278	534	69
H(79)	2048	1545	-77	78
H(80)	2838	1716	-927	83
H(81)	3264	2632	-1148	93
H(82)	2898	3370	-535	79

---





**Abbildung 8.12.1: NMR-Spektrum von [Fe(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(phen)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN (5b)**



**Abbildung 8.12.2:** IR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**5b**).

### 8.13 [Fe(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(dppz)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (6)

**Tabelle 8.13.1** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(dppz)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (6).

Summenformel	C <sub>88</sub> H <sub>82</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>8</sub>	
Molmasse	1329.09	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	P4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2	
Zelldimensionen	$a = 12.7245(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.7245(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 44.0297(15)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	7129.0(3) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.238 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.265 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.30 x 0.20 x 0.20 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.67 bis 24.19°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	40304	
Unabhängige Reflexe	5464 (R <sub>int</sub> = 0.0454)	
Absorptionskorrektur	Keine	
Max. und min. Transmission	0.9489 und 0.9247	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	5464 / 0 / 560	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0355, wR <sub>2</sub> = 0.0853	
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0463, wR <sub>2</sub> = 0.0896	
Absolutstrukturparameter	-0.006(16)	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.062P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.965	
Größtes Maximum und Minimum	0.229 und -0.187 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR<sub>2</sub> und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R<sub>1</sub> basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F<sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F<sup>2</sup>) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Zwei der Phenylgruppen des Anions sind rotationsfehlgeordnet. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 8.13.2

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (6).

$U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Fe(1)	318(1)	318(1)	0	71(1)
N(1)	1137(2)	-1252(2)	-131(1)	80(1)
N(2)	-317(2)	-652(1)	313(1)	79(1)
N(3)	1365(2)	1085(2)	297(1)	76(1)
N(4)	4164(2)	3608(2)	299(1)	75(1)
C(1)	533(2)	-2057(2)	46(1)	93(1)
C(2)	3(2)	-1646(2)	327(1)	91(1)
C(3)	-269(4)	-2271(2)	573(1)	126(1)
C(4)	-901(4)	-1857(3)	789(1)	138(2)
C(5)	-1301(3)	-865(3)	764(1)	120(1)
C(6)	-991(2)	-263(2)	517(1)	88(1)
C(7)	-1359(3)	840(2)	459(1)	92(1)
C(8)	2321(2)	-1413(2)	-91(1)	87(1)
C(9)	2910(2)	-517(3)	-243(1)	98(1)
C(10)	2571(3)	-1410(3)	246(1)	101(1)
C(11)	2698(3)	-2458(3)	-229(1)	127(1)
C(12)	1993(2)	1811(2)	161(1)	68(1)
C(13)	1513(2)	935(2)	594(1)	84(1)
C(14)	2263(2)	1440(2)	761(1)	88(1)
C(15)	2907(2)	2153(2)	623(1)	79(1)
C(16)	2776(2)	2350(2)	314(1)	69(1)
C(17)	3392(2)	3135(2)	153(1)	67(1)
C(18)	4669(2)	4374(2)	147(1)	72(1)
C(19)	5506(2)	4907(2)	289(1)	91(1)
C(20)	6006(3)	5700(2)	147(1)	96(1)
B(1)	5240(3)	233(2)	1175(1)	81(1)
C(21)	4132(2)	-232(2)	1308(1)	83(1)
C(22)	3893(3)	-204(3)	1614(1)	101(1)
C(23)	2949(3)	-533(3)	1732(1)	117(1)
C(24)	2199(3)	-939(3)	1552(1)	108(1)
C(25)	2396(3)	-1002(3)	1248(1)	112(1)
C(26)	3334(3)	-655(2)	1128(1)	100(1)
C(27A)	5477(12)	-66(10)	772(3)	62(3)
C(28A)	5164(17)	540(19)	551(5)	79(5)
C(29A)	5228(19)	310(2)	278(8)	103(6)
C(30A)	5740(2)	-770(3)	180(8)	139(10)
C(31A)	5984(18)	-1335(9)	395(4)	116(4)
C(32A)	5966(13)	-1038(7)	704(2)	96(3)
C(27B)	5352(10)	-253(11)	869(3)	71(2)
C(28B)	5376(13)	348(15)	598(5)	89(6)
C(29B)	5453(14)	-55(17)	284(4)	99(5)
C(30B)	5496(12)	-990(3)	242(6)	139(9)
C(31B)	5474(10)	-1723(12)	510(3)	124(4)
C(32B)	5364(9)	-1326(8)	794(2)	99(3)
C(33)	6080(11)	-258(12)	1402(4)	71(3)
C(34)	6797(8)	-968(9)	1383(2)	89(3)
C(35)	7575(9)	-1278(10)	1590(4)	105(3)
C(36)	7653(12)	-747(11)	1873(3)	130(5)
C(37)	6957(6)	70(5)	1924(2)	113(2)
C(38)	6254(5)	368(5)	1708(1)	98(2)
C(33A)	6332(12)	-43(13)	1398(5)	66(3)
C(34A)	6381(11)	-1248(9)	1442(3)	101(4)
C(35A)	7119(14)	-1635(10)	1624(4)	116(4)
C(36A)	7885(16)	-1035(13)	1727(4)	111(5)
C(37A)	7906(6)	14(5)	1656(2)	98(2)
C(38A)	7089(5)	423(5)	1479(1)	77(2)
C(39)	5199(2)	1527(2)	1180(1)	81(1)
C(40)	6033(3)	2119(2)	1062(1)	95(1)
C(41)	6035(3)	3198(2)	1045(1)	97(1)
C(42)	5191(3)	3741(2)	1156(1)	101(1)
C(43)	4358(3)	3206(2)	1281(1)	95(1)
C(44)	4374(2)	2112(2)	1292(1)	83(1)

**Tabelle 8.13.3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Fe(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(dppz)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (6).**

Fe(1)-N(2)#1	2.0177(18)	B(1)-C(39)	1.647(4)
Fe(1)-N(2)	2.0177(18)	B(1)-C(33A)	1.738(17)
Fe(1)-N(3)	2.108(2)	B(1)-C(27A)	1.841(13)
Fe(1)-N(3)#1	2.108(2)	C(21)-C(22)	1.381(4)
Fe(1)-N(1)#1	2.326(2)	C(21)-C(26)	1.396(4)
Fe(1)-N(1)	2.326(2)	C(22)-C(23)	1.373(5)
N(1)-C(7)#1	1.497(3)	C(23)-C(24)	1.343(5)
N(1)-C(1)	1.498(3)	C(24)-C(25)	1.365(5)
N(1)-C(8)	1.530(4)	C(25)-C(26)	1.377(5)
N(2)-C(2)	1.331(3)	C(27A)-C(28A)	1.30(3)
N(2)-C(6)	1.336(3)	C(27A)-C(32A)	1.417(16)
N(3)-C(13)	1.333(3)	C(28A)-C(29A)	1.24(4)
N(3)-C(12)	1.362(3)	C(29A)-C(30A)	1.58(4)
N(4)-C(17)	1.318(3)	C(30A)-C(31A)	1.23(5)
N(4)-C(18)	1.344(3)	C(31A)-C(32A)	1.412(16)
C(1)-C(2)	1.505(4)	C(27B)-C(32B)	1.405(15)
C(2)-C(3)	1.386(4)	C(27B)-C(28B)	1.42(2)
C(3)-C(4)	1.352(5)	C(28B)-C(29B)	1.48(3)
C(4)-C(5)	1.365(5)	C(29B)-C(30B)	1.21(3)
C(5)-C(6)	1.389(4)	C(30B)-C(31B)	1.50(4)
C(6)-C(7)	1.502(4)	C(31B)-C(32B)	1.357(10)
C(7)-N(1)#1	1.497(3)	C(33)-C(34)	1.287(19)
C(8)-C(10)	1.514(4)	C(33)-C(38)	1.582(17)
C(8)-C(9)	1.520(4)	C(34)-C(35)	1.400(16)
C(8)-C(11)	1.540(4)	C(35)-C(36)	1.423(18)
C(12)-C(16)	1.385(3)	C(36)-C(37)	1.384(15)
C(12)-C(12)#1	1.453(4)	C(37)-C(38)	1.361(8)
C(13)-C(14)	1.367(4)	C(33A)-C(38A)	1.186(15)
C(14)-C(15)	1.367(4)	C(33A)-C(34A)	1.547(18)
C(15)-C(16)	1.391(3)	C(34A)-C(35A)	1.33(2)
C(16)-C(17)	1.455(3)	C(35A)-C(36A)	1.32(2)
C(17)-C(17)#1	1.425(4)	C(36A)-C(37A)	1.370(18)
C(18)-C(18)#1	1.402(4)	C(37A)-C(38A)	1.400(9)
C(18)-C(19)	1.408(4)	C(39)-C(44)	1.379(4)
C(19)-C(20)	1.347(4)	C(39)-C(40)	1.402(4)
C(20)-C(20)#1	1.403(6)	C(40)-C(41)	1.375(4)
B(1)-C(27B)	1.488(14)	C(41)-C(42)	1.368(5)
B(1)-C(33)	1.590(18)	C(42)-C(43)	1.374(5)
B(1)-C(21)	1.638(4)	C(43)-C(44)	1.393(4)
N(2)#1-Fe(1)-N(2)	88.70(12)	C(17)-N(4)-C(18)	116.6(2)
N(2)#1-Fe(1)-N(3)	174.80(8)	N(1)-C(1)-C(2)	114.9(2)
N(2)-Fe(1)-N(3)	96.42(8)	N(2)-C(2)-C(3)	120.5(3)
N(2)#1-Fe(1)-N(3)#1	96.42(8)	N(2)-C(2)-C(1)	115.3(2)
N(2)-Fe(1)-N(3)#1	174.80(8)	C(3)-C(2)-C(1)	123.7(3)
N(3)-Fe(1)-N(3)#1	78.48(11)	C(4)-C(3)-C(2)	118.2(3)
N(2)#1-Fe(1)-N(1)#1	79.84(8)	C(3)-C(4)-C(5)	121.8(3)
N(2)-Fe(1)-N(1)#1	76.18(8)	C(4)-C(5)-C(6)	117.8(3)
N(3)-Fe(1)-N(1)#1	100.45(8)	N(2)-C(6)-C(5)	120.3(3)
N(3)#1-Fe(1)-N(1)#1	105.56(8)	N(2)-C(6)-C(7)	115.5(2)
N(2)#1-Fe(1)-N(1)	76.18(8)	C(5)-C(6)-C(7)	124.1(3)
N(2)-Fe(1)-N(1)	79.85(8)	N(1)#1-C(7)-C(6)	111.8(2)
N(3)-Fe(1)-N(1)	105.57(8)	C(10)-C(8)-C(9)	109.0(2)
N(3)#1-Fe(1)-N(1)	100.45(8)	C(10)-C(8)-N(1)	108.7(2)
N(1)#1-Fe(1)-N(1)	146.24(10)	C(9)-C(8)-N(1)	109.5(2)
C(7)#1-N(1)-C(1)	108.0(2)	C(10)-C(8)-C(11)	108.9(3)
C(7)#1-N(1)-C(8)	110.40(18)	C(9)-C(8)-C(11)	108.6(2)
C(1)-N(1)-C(8)	110.6(2)	N(1)-C(8)-C(11)	112.1(2)
C(7)#1-N(1)-Fe(1)	101.76(17)	N(3)-C(12)-C(16)	122.8(2)
C(1)-N(1)-Fe(1)	103.17(13)	N(3)-C(12)-C(12)#1	116.43(13)
C(8)-N(1)-Fe(1)	121.81(15)	C(16)-C(12)-C(12)#1	120.76(13)
C(2)-N(2)-C(6)	121.0(2)	N(3)-C(13)-C(14)	124.0(3)
C(2)-N(2)-Fe(1)	119.47(16)	C(15)-C(14)-C(13)	119.4(2)
C(6)-N(2)-Fe(1)	119.30(17)	C(14)-C(15)-C(16)	118.9(2)
C(13)-N(3)-C(12)	116.6(2)	C(12)-C(16)-C(15)	118.3(2)
C(13)-N(3)-Fe(1)	129.13(17)	C(12)-C(16)-C(17)	119.3(2)
C(12)-N(3)-Fe(1)	114.25(15)	C(15)-C(16)-C(17)	122.4(2)

N(4)-C(17)-C(17)#1	121.72(13)	C(31A)-C(30A)-C(29A)	114(3)
N(4)-C(17)-C(16)	118.5(2)	C(30A)-C(31A)-C(32A)	125.5(19)
C(17)#1-C(17)-C(16)	119.72(13)	C(31A)-C(32A)-C(27A)	116.4(10)
N(4)-C(18)-C(18)#1	121.62(13)	C(32B)-C(27B)-C(28B)	108.9(11)
N(4)-C(18)-C(19)	119.5(2)	C(32B)-C(27B)-B(1)	128.2(7)
C(18)#1-C(18)-C(19)	118.91(15)	C(28B)-C(27B)-B(1)	122.7(12)
C(20)-C(19)-C(18)	120.7(3)	C(27B)-C(28B)-C(29B)	127.0(16)
C(19)-C(20)-C(20)#1	120.33(17)	C(30B)-C(29B)-C(28B)	119(2)
C(27B)-B(1)-C(33)	109.9(8)	C(29B)-C(30B)-C(31B)	119.4(18)
C(27B)-B(1)-C(21)	104.9(5)	C(32B)-C(31B)-C(30B)	119.6(11)
C(33)-B(1)-C(21)	102.2(4)	C(31B)-C(32B)-C(27B)	125.5(8)
C(27B)-B(1)-C(39)	115.5(5)	C(34)-C(33)-C(38)	108.0(12)
C(33)-B(1)-C(39)	114.0(5)	C(34)-C(33)-B(1)	135.4(13)
C(21)-B(1)-C(39)	109.2(3)	C(38)-C(33)-B(1)	115.5(11)
C(27B)-B(1)-C(33A)	110.5(9)	C(33)-C(34)-C(35)	131.1(12)
C(33)-B(1)-C(33A)	13.7(7)	C(34)-C(35)-C(36)	119.1(11)
C(21)-B(1)-C(33A)	114.4(5)	C(37)-C(36)-C(35)	117.0(11)
C(39)-B(1)-C(33A)	102.7(5)	C(38)-C(37)-C(36)	121.0(7)
C(27B)-B(1)-C(27A)	13.1(7)	C(37)-C(38)-C(33)	123.3(8)
C(33)-B(1)-C(27A)	114.5(8)	C(38A)-C(33A)-C(34A)	115.2(13)
C(21)-B(1)-C(27A)	114.3(5)	C(38A)-C(33A)-B(1)	135.9(12)
C(39)-B(1)-C(27A)	103.0(4)	C(34A)-C(33A)-B(1)	107.7(9)
C(33A)-B(1)-C(27A)	111.9(9)	C(35A)-C(34A)-C(33A)	118.1(11)
C(22)-C(21)-C(26)	113.8(3)	C(36A)-C(35A)-C(34A)	121.0(13)
C(22)-C(21)-B(1)	122.0(2)	C(35A)-C(36A)-C(37A)	120.0(15)
C(26)-C(21)-B(1)	124.2(3)	C(36A)-C(37A)-C(38A)	118.3(9)
C(23)-C(22)-C(21)	123.5(3)	C(33A)-C(38A)-C(37A)	125.7(10)
C(24)-C(23)-C(22)	121.1(4)	C(44)-C(39)-C(40)	114.8(2)
C(23)-C(24)-C(25)	118.1(4)	C(44)-C(39)-B(1)	124.6(3)
C(24)-C(25)-C(26)	121.0(3)	C(40)-C(39)-B(1)	120.6(3)
C(25)-C(26)-C(21)	122.5(3)	C(41)-C(40)-C(39)	123.9(3)
C(28A)-C(27A)-C(32A)	119.5(12)	C(42)-C(41)-C(40)	119.0(3)
C(28A)-C(27A)-B(1)	123.2(12)	C(41)-C(42)-C(43)	119.9(3)
C(32A)-C(27A)-B(1)	117.2(8)	C(42)-C(43)-C(44)	119.9(3)
C(29A)-C(28A)-C(27A)	124(2)	C(39)-C(44)-C(43)	122.5(3)
C(28A)-C(29A)-C(30A)	120(3)		

---

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1  $y, x, -z$

**Tabelle 8.13.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (6).**  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	72(1)	72(1)	68(1)	-13(1)	13(1)	-16(1)
N(1)	76(1)	78(1)	85(1)	-18(1)	19(1)	-10(1)
N(2)	85(1)	65(1)	87(1)	-11(1)	28(1)	-23(1)
N(3)	90(1)	82(1)	57(1)	-3(1)	11(1)	-1(1)
N(4)	83(1)	78(1)	65(1)	-1(1)	-8(1)	6(1)
C(1)	97(2)	66(2)	117(2)	-18(1)	23(2)	-10(1)
C(2)	93(2)	69(2)	112(2)	-12(1)	29(1)	-25(1)
C(3)	162(3)	75(2)	142(3)	5(2)	57(3)	-24(2)
C(4)	181(4)	88(2)	143(3)	17(2)	75(3)	-27(3)
C(5)	149(3)	91(2)	120(3)	-8(2)	66(2)	-29(2)
C(6)	93(2)	76(2)	96(2)	-13(1)	35(1)	-25(2)
C(7)	102(2)	84(2)	91(2)	-13(1)	34(2)	-11(2)
C(8)	77(2)	91(2)	94(2)	-17(1)	15(1)	1(1)
C(9)	76(2)	118(3)	100(2)	-5(2)	14(1)	-5(2)
C(10)	94(2)	107(2)	103(2)	-2(2)	14(2)	3(2)
C(11)	105(3)	114(3)	162(3)	-46(2)	25(2)	16(2)
C(12)	78(2)	72(1)	55(1)	-2(1)	8(1)	6(1)
C(13)	106(2)	88(2)	59(2)	5(1)	13(1)	-3(1)
C(14)	121(2)	93(2)	51(2)	3(1)	3(1)	-1(2)
C(15)	98(2)	85(2)	54(1)	0(1)	-4(1)	4(1)
C(16)	82(2)	72(2)	52(1)	-2(1)	-1(1)	7(1)
C(17)	74(2)	71(1)	56(1)	-1(1)	1(1)	9(1)
C(18)	78(2)	72(1)	67(1)	-1(1)	0(1)	5(1)
C(19)	97(2)	91(2)	84(2)	2(1)	-20(1)	1(2)
C(20)	88(2)	93(2)	108(2)	4(2)	-15(1)	-11(2)
B(1)	94(2)	66(2)	83(2)	-7(1)	-15(2)	-2(2)
C(21)	99(2)	59(1)	92(2)	-9(1)	-23(1)	2(2)
C(22)	107(2)	94(2)	102(2)	-16(2)	-11(2)	8(2)
C(23)	116(3)	115(3)	119(3)	0(2)	7(2)	11(2)
C(24)	113(3)	75(2)	137(3)	9(2)	15(2)	7(2)
C(25)	108(3)	78(2)	151(3)	1(2)	-22(2)	-19(2)
C(26)	110(2)	83(2)	106(2)	5(1)	-10(2)	-16(2)
C(27A)	95(5)	66(7)	24(7)	11(4)	5(5)	-18(4)
C(28A)	69(8)	122(9)	45(7)	-22(7)	-1(4)	11(5)
C(29A)	62(8)	124(15)	124(12)	-12(10)	7(6)	-11(8)
C(30A)	112(15)	177(14)	128(16)	-69(13)	49(11)	-63(11)
C(31A)	145(15)	100(7)	104(9)	-43(6)	45(10)	-29(7)
C(32A)	118(9)	77(5)	93(6)	-17(4)	13(5)	-12(5)
C(27B)	80(4)	82(5)	50(6)	18(4)	2(4)	-6(4)
C(28B)	64(7)	110(9)	93(11)	1(6)	6(7)	-28(8)
C(29B)	78(9)	143(15)	76(7)	-35(8)	25(6)	-13(8)
C(30B)	64(6)	250(2)	102(12)	-91(12)	-1(8)	4(10)
C(31B)	109(7)	144(8)	119(8)	-58(6)	2(5)	18(7)
C(32B)	105(6)	95(5)	98(5)	-25(3)	13(4)	-1(5)
C(33)	67(7)	44(6)	100(4)	-8(4)	-6(4)	-42(5)
C(34)	92(6)	88(7)	87(4)	-1(4)	18(4)	-7(4)
C(35)	95(9)	106(9)	114(9)	11(7)	-8(6)	17(6)
C(36)	153(10)	101(8)	136(11)	18(6)	-67(8)	-41(7)
C(37)	144(6)	86(4)	110(5)	-11(3)	-35(4)	-12(4)
C(38)	103(4)	89(3)	103(4)	-11(3)	-28(3)	-5(3)
C(33A)	52(7)	34(6)	111(5)	14(5)	-26(5)	-39(5)
C(34A)	150(12)	62(6)	92(7)	9(4)	-40(7)	-18(6)
C(35A)	161(14)	76(6)	112(8)	13(5)	-24(8)	-3(7)
C(36A)	143(11)	91(10)	100(12)	12(7)	-59(9)	-7(7)
C(37A)	99(5)	95(5)	101(5)	14(3)	-33(4)	-24(4)
C(38A)	92(5)	61(3)	77(4)	4(3)	-8(3)	-12(3)
C(39)	98(2)	73(2)	70(2)	-6(1)	-16(1)	-6(2)
C(40)	98(2)	87(2)	99(2)	-7(2)	-11(2)	-5(2)
C(41)	123(3)	80(2)	89(2)	5(1)	-19(2)	-18(2)
C(42)	162(3)	69(2)	73(2)	1(1)	-27(2)	-15(2)
C(43)	140(3)	76(2)	69(2)	-12(1)	-10(2)	10(2)
C(44)	114(2)	71(2)	66(2)	-6(1)	-8(1)	-4(2)

Tabelle 8.13.5

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (6).**

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1011	-2616	104	112
H(1B)	3	-2360	-86	112
H(3)	-22	-2957	589	151
H(4)	-1068	-2258	958	165
H(5)	-1765	-602	908	144
H(7A)	-2089	904	519	111
H(7B)	-950	1323	582	111
H(9A)	2726	134	-147	147
H(9B)	2723	-489	-454	147
H(9C)	3653	-632	-224	147
H(10A)	3316	-1483	274	152
H(10B)	2216	-1985	343	152
H(10C)	2341	-759	334	152
H(11A)	3422	-2571	-177	190
H(11B)	2630	-2429	-446	190
H(11C)	2280	-3024	-151	190
H(13)	1079	457	693	101
H(14)	2335	1299	968	106
H(15)	3425	2501	733	95
H(19)	5716	4710	483	109
H(20)	6557	6046	243	115
H(22)	4398	51	1748	121
H(23)	2827	-473	1939	140
H(24)	1565	-1171	1632	130
H(25)	1889	-1282	1119	135
H(26)	3440	-705	920	119
H(28A)	4875	1188	602	94
H(29A)	4977	769	131	124
H(30A)	5837	-962	-21	167
H(31A)	6202	-2015	350	140
H(32A)	6259	-1458	854	115
H(28B)	5339	1074	620	107
H(29B)	5468	408	121	119
H(30B)	5542	-1257	46	167
H(31B)	5534	-2445	481	149
H(32B)	5292	-1804	953	119
H(34)	6800	-1339	1201	106
H(35)	8034	-1822	1542	126
H(36)	8150	-940	2018	156
H(37)	6970	421	2110	136
H(38)	5857	970	1742	118
H(34A)	5906	-1690	1345	122
H(35A)	7096	-2340	1679	140
H(36A)	8411	-1323	1847	134
H(37A)	8449	443	1724	118
H(38A)	7145	1122	1419	92
H(40)	6620	1761	990	114
H(41)	6601	3553	959	117
H(42)	5181	4471	1147	121
H(43)	3785	3574	1357	114
H(44)	3806	1763	1379	100

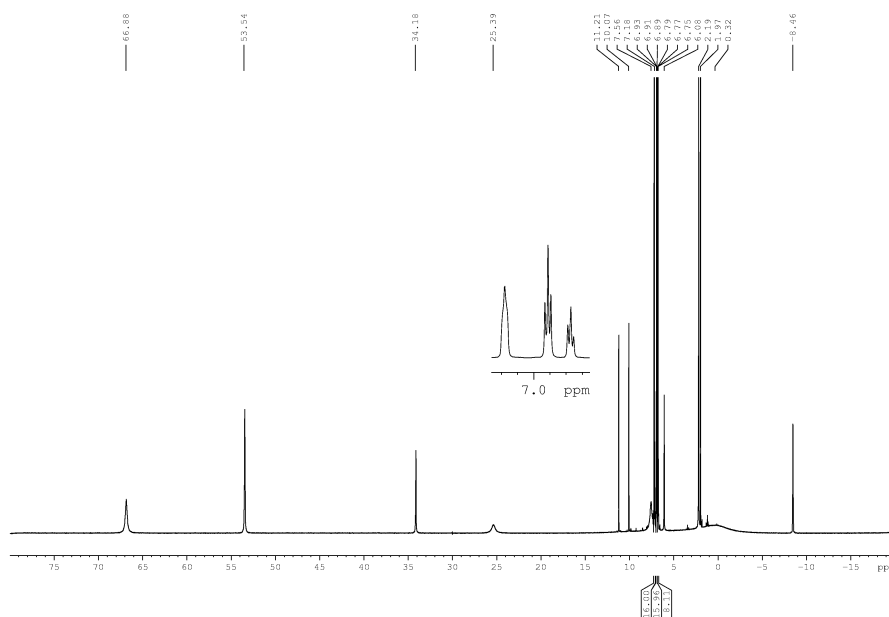


Abbildung 8.13.1: NMR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (6)

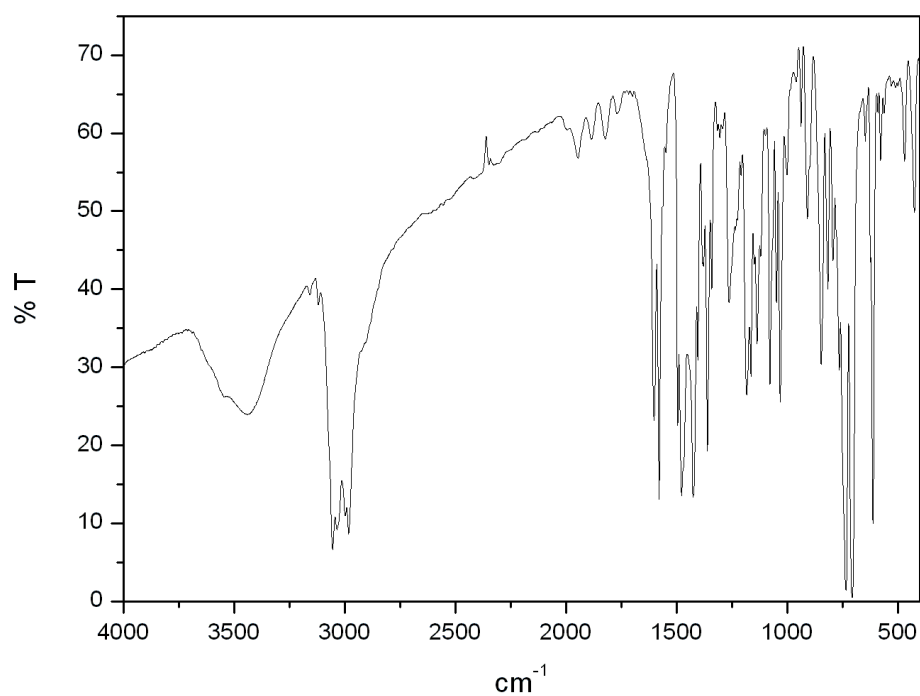


Abbildung 8.13.2: IR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dppz})](\text{BPh}_4)_2$  (6).



### 8.14 [Fe(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bpym)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN (7)

**Tabelle 8.14.1** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bpym)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN (7).

Summenformel	C <sub>80</sub> H <sub>81</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>9</sub>	
Molmasse	1246.01	
Temperatur	150(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Scans	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	
Zelldimensionen	$a = 12.2792(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.2792(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 42.9247(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	6472.1(2) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.279 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.287 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.46 x 0.44 x 0.24 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	4.14 bis 32.43°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	57227	
Unabhängige Reflexe	10890 (R <sub>int</sub> = 0.0741)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.39637 und 0.49612	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	10890 / 0 / 429	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0855, wR <sub>2</sub> = 0.1539	
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0960, wR <sub>2</sub> = 0.1574	
Absolutstrukturparameter	0.068(18)	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0551P)^2 + 4.6805P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.253	
Größtes Maximum und Minimum	0.617 und -1.011 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR<sub>2</sub> und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R<sub>1</sub> basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F<sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F<sup>2</sup>) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H oder Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 8.14.2

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (7).

$U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe(1)	4809(1)	-4809(1)	2500	13(1)
N(1)	6289(2)	-3888(2)	2610(1)	17(1)
N(2)	5705(2)	-5425(2)	2185(1)	16(1)
N(3)	4052(2)	-3838(2)	2202(1)	16(1)
N(4)	2736(2)	-2391(2)	2189(1)	25(1)
C(1)	7167(2)	-4490(2)	2432(1)	20(1)
C(2)	6738(2)	-5084(2)	2156(1)	20(1)
C(3)	7363(2)	-5393(3)	1903(1)	26(1)
C(4)	6923(3)	-6112(3)	1689(1)	32(1)
C(5)	5879(3)	-6512(3)	1731(1)	27(1)
C(6)	5283(2)	-6139(2)	1983(1)	20(1)
C(7)	4128(2)	-6457(2)	2052(1)	20(1)
C(8)	6430(2)	-2650(2)	2555(1)	19(1)
C(9)	7497(3)	-2220(3)	2698(1)	29(1)
C(10)	6429(3)	-2438(3)	2204(1)	25(1)
C(11)	5493(3)	-2023(2)	2703(1)	24(1)
C(12)	3307(2)	-3155(2)	2332(1)	19(1)
C(13)	4167(2)	-3731(2)	1893(1)	23(1)
C(14)	3586(3)	-2963(3)	1725(1)	27(1)
C(15)	2895(3)	-2307(3)	1881(1)	29(1)
B(1)	4788(2)	-26(2)	1292(1)	17(1)
C(18)	3445(2)	-118(2)	1295(1)	19(1)
C(19)	2817(2)	727(3)	1423(1)	26(1)
C(20)	1699(2)	668(3)	1458(1)	28(1)
C(21)	1147(2)	-247(3)	1358(1)	27(1)
C(22)	1720(2)	-1082(3)	1221(1)	23(1)
C(23)	2847(2)	-1015(2)	1190(1)	18(1)
C(24)	5295(2)	-1181(2)	1156(1)	16(1)
C(25)	5221(2)	-1470(2)	842(1)	23(1)
C(26)	5558(3)	-2480(3)	728(1)	27(1)
C(27)	5985(2)	-3238(3)	931(1)	29(1)
C(28)	6083(2)	-2988(3)	1241(1)	28(1)
C(29)	5740(2)	-1976(2)	1351(1)	22(1)
C(30)	5243(2)	167(2)	1650(1)	21(1)
C(31)	6357(2)	293(3)	1713(1)	25(1)
C(32)	6763(3)	498(3)	2008(1)	32(1)
C(33)	6068(3)	547(2)	2261(1)	32(1)
C(34)	4978(3)	365(2)	2213(1)	27(1)
C(35)	4577(2)	188(2)	1914(1)	22(1)
C(36)	5123(2)	981(2)	1053(1)	17(1)
C(37)	6010(2)	1687(2)	1091(1)	20(1)
C(38)	6281(2)	2479(2)	877(1)	23(1)
C(39)	5684(3)	2602(3)	607(1)	29(1)
C(40)	4796(3)	1922(3)	559(1)	29(1)
C(41)	4526(2)	1146(3)	779(1)	25(1)
N(5)	9374(4)	626(4)	2500	82(2)
C(16)	11067(8)	-432(8)	2320(3)	69(3)
C(17)	9841(8)	-82(8)	2579(2)	55(3)

Tabelle 8.14.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Fe(L-N<sup>4</sup><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bpym)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN (7).

Fe(1)–N(2)	1.901(2)	B(1)–C(24)	1.656(4)
Fe(1)–N(2)#1	1.901(2)	B(1)–C(18)	1.652(4)
Fe(1)–N(3)#1	1.981(2)	C(18)–C(19)	1.404(4)
Fe(1)–N(3)	1.982(2)	C(18)–C(23)	1.399(4)
Fe(1)–N(1)	2.191(2)	C(19)–C(20)	1.383(4)
Fe(1)–N(1)#1	2.191(2)	C(20)–C(21)	1.381(5)
N(1)–C(7)#1	1.493(3)	C(21)–C(22)	1.375(5)
N(1)–C(1)	1.514(3)	C(22)–C(23)	1.393(4)
N(1)–C(8)	1.549(3)	C(24)–C(29)	1.395(4)
N(2)–C(6)	1.337(3)	C(24)–C(25)	1.398(4)
N(2)–C(2)	1.342(3)	C(25)–C(26)	1.396(4)
N(3)–C(13)	1.340(3)	C(26)–C(27)	1.378(5)
N(3)–C(12)	1.361(3)	C(27)–C(28)	1.372(5)
N(4)–C(12)	1.322(3)	C(28)–C(29)	1.394(4)
N(4)–C(15)	1.341(4)	C(30)–C(31)	1.402(4)
C(1)–C(2)	1.488(4)	C(30)–C(35)	1.397(4)
C(2)–C(3)	1.381(4)	C(31)–C(32)	1.388(4)
C(3)–C(4)	1.386(4)	C(32)–C(33)	1.380(5)
C(4)–C(5)	1.385(5)	C(33)–C(34)	1.373(5)
C(5)–C(6)	1.384(4)	C(34)–C(35)	1.390(4)
C(6)–C(7)	1.501(4)	C(36)–C(41)	1.400(4)
C(7)–N(1)#1	1.493(3)	C(36)–C(37)	1.402(4)
C(8)–C(11)	1.524(4)	C(37)–C(38)	1.379(4)
C(8)–C(10)	1.526(4)	C(38)–C(39)	1.378(4)
C(8)–C(9)	1.540(4)	C(39)–C(40)	1.388(5)
C(12)–C(12)#1	1.470(5)	C(40)–C(41)	1.382(4)
C(13)–C(14)	1.385(4)	N(5)–C(17)#2	1.095(9)
C(14)–C(15)	1.349(5)	N(5)–C(17)	1.095(9)
B(1)–C(36)	1.657(4)	C(16)–C(17)	1.920(13)
B(1)–C(30)	1.654(4)	C(17)–C(16)#2	1.476(12)
N(2)–Fe(1)–N(2)#1	92.68(12)	C(6)–C(5)–C(4)	118.4(3)
N(2)–Fe(1)–N(3)#1	174.27(9)	N(2)–C(6)–C(5)	121.2(3)
N(2)#1–Fe(1)–N(3)#1	92.91(8)	N(2)–C(6)–C(7)	114.2(2)
N(2)–Fe(1)–N(3)	92.91(8)	C(5)–C(6)–C(7)	124.6(3)
N(2)#1–Fe(1)–N(3)	174.27(9)	N(1)#1–C(7)–C(6)	110.0(2)
N(3)#1–Fe(1)–N(3)	81.53(12)	C(11)–C(8)–C(10)	108.9(2)
N(2)–Fe(1)–N(1)	83.05(9)	C(11)–C(8)–C(9)	107.7(2)
N(2)#1–Fe(1)–N(1)	79.37(9)	C(10)–C(8)–C(9)	109.5(2)
N(3)#1–Fe(1)–N(1)	96.77(8)	C(11)–C(8)–N(1)	110.3(2)
N(3)–Fe(1)–N(1)	102.56(9)	C(10)–C(8)–N(1)	108.6(2)
N(2)–Fe(1)–N(1)#1	79.36(9)	C(9)–C(8)–N(1)	111.8(2)
N(2)#1–Fe(1)–N(1)#1	83.05(9)	N(4)–C(12)–N(3)	127.2(2)
N(3)#1–Fe(1)–N(1)#1	102.56(9)	N(4)–C(12)–C(12)#1	118.58(15)
N(3)–Fe(1)–N(1)#1	96.77(8)	N(3)–C(12)–C(12)#1	114.21(13)
N(1)–Fe(1)–N(1)#1	154.42(12)	N(3)–C(13)–C(14)	121.9(3)
C(7)#1–N(1)–C(1)	107.2(2)	C(15)–C(14)–C(13)	118.1(3)
C(7)#1–N(1)–C(8)	109.05(19)	C(14)–C(15)–N(4)	122.4(3)
C(1)–N(1)–C(8)	108.7(2)	C(36)–B(1)–C(30)	112.6(2)
C(7)#1–N(1)–Fe(1)	102.87(16)	C(36)–B(1)–C(24)	109.21(19)
C(1)–N(1)–Fe(1)	103.30(15)	C(30)–B(1)–C(24)	108.8(2)
C(8)–N(1)–Fe(1)	124.53(16)	C(36)–B(1)–C(18)	107.7(2)
C(6)–N(2)–C(2)	120.8(2)	C(30)–B(1)–C(18)	109.9(2)
C(6)–N(2)–Fe(1)	119.83(18)	C(24)–B(1)–C(18)	108.6(2)
C(2)–N(2)–Fe(1)	119.28(17)	C(19)–C(18)–C(23)	114.8(2)
C(13)–N(3)–C(12)	114.6(2)	C(19)–C(18)–B(1)	120.0(2)
C(13)–N(3)–Fe(1)	130.47(19)	C(23)–C(18)–B(1)	125.1(2)
C(12)–N(3)–Fe(1)	114.95(16)	C(20)–C(19)–C(18)	123.3(3)
C(12)–N(4)–C(15)	115.7(3)	C(21)–C(20)–C(19)	119.7(3)
C(2)–C(1)–N(1)	112.9(2)	C(20)–C(21)–C(22)	119.3(3)
N(2)–C(2)–C(3)	120.8(3)	C(21)–C(22)–C(23)	120.3(3)
N(2)–C(2)–C(1)	114.4(2)	C(18)–C(23)–C(22)	122.5(3)
C(3)–C(2)–C(1)	124.2(3)	C(29)–C(24)–C(25)	115.2(3)
C(4)–C(3)–C(2)	118.6(3)	C(29)–C(24)–B(1)	122.5(2)
C(3)–C(4)–C(5)	120.0(3)	C(25)–C(24)–B(1)	122.1(2)

C(24)–C(25)–C(26)	123.0(3)	C(41)–C(36)–C(37)	114.4(2)
C(27)–C(26)–C(25)	119.4(3)	C(41)–C(36)–B(1)	119.8(2)
C(28)–C(27)–C(26)	119.7(3)	C(37)–C(36)–B(1)	125.7(2)
C(27)–C(28)–C(29)	120.1(3)	C(38)–C(37)–C(36)	123.1(3)
C(24)–C(29)–C(28)	122.6(3)	C(37)–C(38)–C(39)	120.6(3)
C(31)–C(30)–C(35)	114.5(2)	C(40)–C(39)–C(38)	118.4(3)
C(31)–C(30)–B(1)	121.5(2)	C(41)–C(40)–C(39)	120.2(3)
C(35)–C(30)–B(1)	123.9(2)	C(40)–C(41)–C(36)	123.2(3)
C(32)–C(31)–C(30)	123.0(3)	C(17)#2–N(5)–C(17)	42.7(9)
C(33)–C(32)–C(31)	120.3(3)	N(5)–C(17)–C(16)#2	177.5(11)
C(34)–C(33)–C(32)	118.5(3)	N(5)–C(17)–C(16)	114.1(7)
C(33)–C(34)–C(35)	120.7(3)	C(16)#2–C(17)–C(16)	66.5(9)
C(34)–C(35)–C(30)	122.8(3)		

---

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1  $-y, -x, -z+1/2$       #2  $-y+1, -x+1, -z+1/2$

**Tabelle 8.14.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (7).**  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	15(1)	15(1)	8(1)	-1(1)	-1(1)	4(1)
N(1)	18(1)	17(1)	15(1)	-1(1)	-2(1)	4(1)
N(2)	19(1)	16(1)	13(1)	-4(1)	-2(1)	5(1)
N(3)	16(1)	21(1)	11(1)	2(1)	1(1)	-2(1)
N(4)	26(1)	28(1)	22(1)	6(1)	-1(1)	7(1)
C(1)	16(1)	26(1)	18(1)	-4(1)	-1(1)	4(1)
C(2)	19(1)	20(1)	21(1)	-2(1)	-2(1)	3(1)
C(3)	17(1)	32(2)	30(2)	-8(1)	7(1)	7(1)
C(4)	28(2)	46(2)	23(1)	-14(1)	4(1)	15(1)
C(5)	25(1)	35(2)	20(1)	-15(1)	-1(1)	9(1)
C(6)	19(1)	26(1)	15(1)	-5(1)	-1(1)	6(1)
C(7)	21(1)	29(1)	12(1)	-7(1)	0(1)	2(1)
C(8)	22(1)	19(1)	17(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
C(9)	31(2)	26(2)	29(1)	-4(1)	-6(1)	-8(1)
C(10)	29(2)	26(1)	19(1)	3(1)	5(1)	-4(1)
C(11)	33(2)	18(1)	22(1)	2(1)	6(1)	2(1)
C(12)	18(1)	22(1)	17(1)	2(1)	0(1)	0(1)
C(13)	23(1)	32(2)	15(1)	0(1)	1(1)	1(1)
C(14)	25(1)	37(2)	20(1)	9(1)	-2(1)	-4(1)
C(15)	29(2)	37(2)	21(1)	14(1)	-7(1)	1(1)
B(1)	17(1)	18(1)	16(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C(18)	16(1)	24(1)	16(1)	6(1)	0(1)	-1(1)
C(19)	21(1)	24(1)	32(2)	1(1)	-2(1)	-1(1)
C(20)	21(1)	30(2)	33(2)	3(1)	6(1)	7(1)
C(21)	16(1)	34(2)	31(1)	7(1)	-1(1)	1(1)
C(22)	19(1)	32(2)	17(1)	7(1)	-3(1)	-4(1)
C(23)	19(1)	24(1)	13(1)	3(1)	-1(1)	3(1)
C(24)	12(1)	20(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)
C(25)	19(1)	31(1)	18(1)	-1(1)	-3(1)	0(1)
C(26)	22(1)	35(2)	25(1)	-8(1)	4(1)	-2(1)
C(27)	19(1)	27(2)	42(2)	-6(1)	9(1)	-1(1)
C(28)	19(1)	28(2)	36(2)	9(1)	5(1)	4(1)
C(29)	15(1)	28(1)	22(1)	5(1)	1(1)	-1(1)
C(30)	21(1)	21(1)	19(1)	3(1)	1(1)	-1(1)
C(31)	25(1)	30(2)	20(1)	7(1)	-3(1)	-3(1)
C(32)	34(2)	35(2)	26(2)	7(1)	-14(1)	-10(1)
C(33)	56(2)	20(1)	19(1)	1(1)	-11(1)	0(1)
C(34)	42(2)	18(1)	21(1)	-1(1)	4(1)	6(1)
C(35)	26(1)	19(1)	22(1)	-3(1)	2(1)	3(1)
C(36)	16(1)	22(1)	14(1)	2(1)	3(1)	4(1)
C(37)	21(1)	23(1)	16(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
C(38)	20(1)	24(1)	26(1)	-1(1)	4(1)	-5(1)
C(39)	25(2)	35(2)	25(2)	11(1)	4(1)	3(1)
C(40)	25(1)	42(2)	20(1)	9(1)	-5(1)	4(1)
C(41)	18(1)	33(2)	22(1)	4(1)	-1(1)	-5(1)
N(5)	85(3)	85(3)	75(4)	-4(3)	-4(3)	34(4)
C(16)	48(5)	50(5)	108(8)	-34(5)	-21(5)	10(4)
C(17)	47(5)	56(6)	62(7)	-10(5)	-19(5)	6(5)

Tabelle 8.14.5

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (7).**

	x	y	z	U (eq)
H(1A)	7714	-3972	2364	24
H(1B)	7518	-5006	2570	24
H(3)	8065	-5123	1878	32
H(4)	7329	-6327	1516	39
H(5)	5585	-7019	1594	32
H(7A)	3635	-6021	1927	24
H(7B)	4017	-7217	1999	24
H(9A)	7629	-1493	2625	43
H(9B)	8090	-2683	2636	43
H(9C)	7437	-2216	2921	43
H(10A)	5799	-2770	2112	37
H(10B)	7075	-2742	2113	37
H(10C)	6413	-1667	2167	37
H(11A)	5643	-1256	2693	36
H(11B)	5413	-2242	2916	36
H(11C)	4831	-2176	2592	36
H(13)	4650	-4186	1788	28
H(14)	3671	-2902	1510	33
H(15)	2516	-1776	1771	34
H(19)	3170	1358	1487	31
H(20)	1320	1242	1549	34
H(21)	396	-297	1382	32
H(22)	1353	-1695	1149	27
H(23)	3216	-1588	1095	22
H(25)	4934	-966	703	27
H(26)	5495	-2639	517	33
H(27)	6205	-3916	857	35
H(28)	6379	-3494	1378	33
H(29)	5811	-1825	1562	26
H(31)	6846	236	1548	30
H(32)	7507	603	2037	38
H(33)	6333	700	2459	38
H(34)	4503	360	2381	33
H(35)	3833	78	1889	27
H(37)	6437	1619	1269	24
H(38)	6871	2934	914	28
H(39)	5871	3127	460	34
H(40)	4381	1989	379	35
H(41)	3919	711	744	29
H(16A)	10878	-321	2105	103
H(16B)	11268	-1179	2352	103
H(16C)	11670	30	2374	103

**Tabelle 8.14.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(bpym)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN (7).**

Summenformel	C <sub>80</sub> H <sub>81</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>9</sub> O <sub>0</sub>	
Molmasse	1246.01	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	
Zelldimensionen	$a = 12.4461(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.4461(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 43.2223(15)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	6695.4(3) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.236 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.278 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.46 x 0.44 x 0.24 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	1.70 bis 24.19°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	47885	
Unabhängige Reflexe	5367 (Rint = 0.0473)	
Absorptionskorrektur	None	
Max. und min. Transmission	0.9363 und 0.8828	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	5367 / 0 / 430	
Endgültige R-Werte [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0791	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0422, wR2 = 0.0831	
Absolutstrukturparameter	-0.012(15)	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0570P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.935	
Größtes Maximum und Minimum	0.479 und -0.176 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H oder Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o| - |F_c\|}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 8.14.7

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (7).

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	4787(1)	-4787(1)	2500	48(1)
N(1)	6327(2)	-3905(2)	2612(1)	53(1)
N(2)	5706(1)	-5427(2)	2183(1)	50(1)
N(3)	4009(2)	-3793(2)	2200(1)	62(1)
N(4)	2721(2)	-2351(2)	2193(1)	76(1)
C(1)	7158(2)	-4512(2)	2432(1)	62(1)
C(2)	6728(2)	-5098(2)	2157(1)	57(1)
C(3)	7344(2)	-5399(2)	1907(1)	75(1)
C(4)	6906(2)	-6107(3)	1696(1)	87(1)
C(5)	5887(2)	-6509(2)	1736(1)	74(1)
C(6)	5292(2)	-6135(2)	1984(1)	57(1)
C(7)	4164(2)	-6473(2)	2052(1)	63(1)
C(8)	6468(2)	-2688(2)	2558(1)	61(1)
C(9)	7537(2)	-2276(2)	2690(1)	85(1)
C(10)	6436(2)	-2472(2)	2212(1)	70(1)
C(11)	5567(2)	-2070(2)	2712(1)	70(1)
C(12)	3281(2)	-3121(2)	2332(1)	62(1)
C(13)	4110(2)	-3663(2)	1896(1)	75(1)
C(14)	3562(2)	-2911(3)	1730(1)	78(1)
C(15)	2885(3)	-2265(3)	1887(1)	85(1)
B(1)	4781(2)	-26(2)	1286(1)	55(1)
C(18)	3459(2)	-93(2)	1293(1)	54(1)
C(19)	2851(2)	747(2)	1415(1)	70(1)
C(20)	1747(2)	695(3)	1449(1)	77(1)
C(21)	1191(2)	-191(3)	1353(1)	70(1)
C(22)	1744(2)	-1030(2)	1223(1)	64(1)
C(23)	2858(2)	-972(2)	1192(1)	55(1)
C(24)	5269(2)	-1165(2)	1153(1)	55(1)
C(25)	5211(2)	-1447(2)	840(1)	67(1)
C(26)	5541(2)	-2441(3)	727(1)	81(1)
C(27)	5962(2)	-3190(3)	924(1)	84(1)
C(28)	6046(2)	-2946(3)	1230(1)	80(1)
C(29)	5710(2)	-1957(2)	1342(1)	65(1)
C(30)	5236(2)	162(2)	1643(1)	59(1)
C(31)	6343(2)	262(3)	1703(1)	79(1)
C(32)	6751(3)	437(3)	1996(1)	95(1)
C(33)	6074(3)	505(2)	2245(1)	90(1)
C(34)	4999(3)	346(2)	2202(1)	81(1)
C(35)	4598(2)	192(2)	1906(1)	67(1)
C(36)	5119(2)	965(2)	1054(1)	53(1)
C(37)	5995(2)	1655(2)	1090(1)	62(1)
C(38)	6267(2)	2446(2)	881(1)	73(1)
C(39)	5687(2)	2588(3)	619(1)	80(1)
C(40)	4817(3)	1919(3)	564(1)	86(1)
C(41)	4545(2)	1150(3)	780(1)	75(1)
N(5)	9365(5)	635(5)	2500	196(3)
C(16)	11013(8)	-398(8)	2319(3)	161(4)
C(17)	9829(11)	-99(12)	2579(3)	130(4)



Tabelle 8.14.8 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Fe(L-N<sup>4</sup>tBu<sub>2</sub>)(bpym)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN (7).

Fe(1)–N(2)	1.9546(17)	B(1)–C(24)	1.647(4)
Fe(1)–N(2)#1	1.9548(17)	B(1)–C(30)	1.657(3)
Fe(1)–N(3)	2.036(2)	C(18)–C(23)	1.395(3)
Fe(1)–N(3)#1	2.036(2)	C(18)–C(19)	1.395(4)
Fe(1)–N(1)#1	2.2611(18)	C(19)–C(20)	1.384(4)
Fe(1)–N(1)	2.2611(18)	C(20)–C(21)	1.367(4)
N(1)–C(7)#1	1.500(3)	C(21)–C(22)	1.372(4)
N(1)–C(1)	1.498(3)	C(22)–C(23)	1.395(3)
N(1)–C(8)	1.541(3)	C(24)–C(29)	1.394(3)
N(2)–C(2)	1.342(3)	C(24)–C(25)	1.401(3)
N(2)–C(6)	1.333(3)	C(25)–C(26)	1.391(4)
N(3)–C(13)	1.330(3)	C(26)–C(27)	1.365(4)
N(3)–C(12)	1.358(3)	C(27)–C(28)	1.363(4)
N(4)–C(12)	1.330(3)	C(28)–C(29)	1.386(4)
N(4)–C(15)	1.340(3)	C(30)–C(35)	1.389(3)
C(1)–C(2)	1.495(3)	C(30)–C(31)	1.407(4)
C(2)–C(3)	1.378(3)	C(31)–C(32)	1.384(4)
C(3)–C(4)	1.379(4)	C(32)–C(33)	1.370(5)
C(4)–C(5)	1.374(4)	C(33)–C(34)	1.365(5)
C(5)–C(6)	1.383(3)	C(34)–C(35)	1.386(4)
C(6)–C(7)	1.494(3)	C(36)–C(37)	1.395(3)
C(7)–N(1)#1	1.500(3)	C(36)–C(41)	1.405(3)
C(8)–C(10)	1.521(3)	C(37)–C(38)	1.380(4)
C(8)–C(11)	1.512(4)	C(38)–C(39)	1.352(4)
C(8)–C(9)	1.536(4)	C(39)–C(40)	1.387(4)
C(12)–C(12)#1	1.478(4)	C(40)–C(41)	1.377(4)
C(13)–C(14)	1.362(4)	N(5)–C(17)#2	1.134(10)
C(14)–C(15)	1.348(4)	N(5)–C(17)	1.134(10)
B(1)–C(36)	1.645(3)	C(16)–C(17)	1.891(12)
B(1)–C(18)	1.647(4)	C(17)–C(16)#2	1.410(12)
N(2)–Fe(1)–N(2)#1	90.80(10)	C(6)–C(5)–C(4)	118.1(3)
N(2)–Fe(1)–N(3)	94.60(7)	N(2)–C(6)–C(5)	121.0(2)
N(2)#1–Fe(1)–N(3)	174.49(8)	N(2)–C(6)–C(7)	114.98(19)
N(2)–Fe(1)–N(3)#1	174.49(8)	C(5)–C(6)–C(7)	124.0(2)
N(2)#1–Fe(1)–N(3)#1	94.59(7)	C(6)–C(7)–N(1)#1	110.96(19)
N(3)–Fe(1)–N(3)#1	80.05(10)	C(10)–C(8)–C(11)	108.8(2)
N(2)–Fe(1)–N(1)#1	77.79(7)	C(10)–C(8)–C(9)	109.2(2)
N(2)#1–Fe(1)–N(1)#1	81.48(7)	C(11)–C(8)–C(9)	108.0(2)
N(3)–Fe(1)–N(1)#1	98.51(7)	C(10)–C(8)–N(1)	108.55(19)
N(3)#1–Fe(1)–N(1)#1	104.14(8)	C(11)–C(8)–N(1)	110.43(19)
N(2)–Fe(1)–N(1)	81.48(7)	C(9)–C(8)–N(1)	111.8(2)
N(2)#1–Fe(1)–N(1)	77.78(7)	N(4)–C(12)–N(3)	127.1(2)
N(3)–Fe(1)–N(1)	104.14(8)	N(4)–C(12)–C(12)#1	118.10(14)
N(3)#1–Fe(1)–N(1)	98.51(7)	N(3)–C(12)–C(12)#1	114.77(12)
N(1)#1–Fe(1)–N(1)	150.32(10)	N(3)–C(13)–C(14)	123.8(3)
C(7)#1–N(1)–C(1)	108.03(18)	C(15)–C(14)–C(13)	117.2(2)
C(7)#1–N(1)–C(8)	110.06(17)	N(4)–C(15)–C(14)	123.0(3)
C(1)–N(1)–C(8)	109.80(18)	C(36)–B(1)–C(18)	107.76(19)
C(7)#1–N(1)–Fe(1)	101.86(14)	C(36)–B(1)–C(24)	109.72(17)
C(1)–N(1)–Fe(1)	103.27(13)	C(18)–B(1)–C(24)	109.3(2)
C(8)–N(1)–Fe(1)	122.80(14)	C(36)–B(1)–C(30)	111.89(19)
C(2)–N(2)–C(6)	120.87(19)	C(18)–B(1)–C(30)	109.38(18)
C(2)–N(2)–Fe(1)	119.31(15)	C(24)–B(1)–C(30)	108.7(2)
C(6)–N(2)–Fe(1)	119.69(15)	C(23)–C(18)–C(19)	114.5(2)
C(13)–N(3)–C(12)	113.8(2)	C(23)–C(18)–B(1)	124.7(2)
C(13)–N(3)–Fe(1)	131.1(2)	C(19)–C(18)–B(1)	120.7(2)
C(12)–N(3)–Fe(1)	115.09(14)	C(20)–C(19)–C(18)	122.9(3)
C(12)–N(4)–C(15)	115.0(3)	C(21)–C(20)–C(19)	120.6(3)
C(2)–C(1)–N(1)	114.33(18)	C(20)–C(21)–C(22)	119.0(2)
N(2)–C(2)–C(3)	120.7(2)	C(21)–C(22)–C(23)	119.9(3)
N(2)–C(2)–C(1)	114.90(19)	C(22)–C(23)–C(18)	123.0(2)
C(3)–C(2)–C(1)	124.0(2)	C(29)–C(24)–C(25)	114.2(2)
C(2)–C(3)–C(4)	118.2(3)	C(29)–C(24)–B(1)	123.3(2)
C(5)–C(4)–C(3)	120.8(2)	C(25)–C(24)–B(1)	122.4(2)

C(26)–C(25)–C(24)	123.0(3)	C(37)–C(36)–C(41)	113.0(2)
C(27)–C(26)–C(25)	120.2(3)	C(37)–C(36)–B(1)	126.4(2)
C(28)–C(27)–C(26)	118.8(3)	C(41)–C(36)–B(1)	120.5(2)
C(27)–C(28)–C(29)	120.9(3)	C(38)–C(37)–C(36)	123.9(2)
C(28)–C(29)–C(24)	122.9(3)	C(39)–C(38)–C(37)	120.7(3)
C(35)–C(30)–C(31)	114.0(2)	C(38)–C(39)–C(40)	118.8(3)
C(35)–C(30)–B(1)	124.8(2)	C(41)–C(40)–C(39)	119.6(3)
C(31)–C(30)–B(1)	121.2(2)	C(40)–C(41)–C(36)	124.0(3)
C(32)–C(31)–C(30)	122.8(3)	C(17)#2–N(5)–C(17)	43.2(10)
C(33)–C(32)–C(31)	120.3(3)	N(5)–C(17)–C(16)#2	179.3(9)
C(34)–C(33)–C(32)	119.1(3)	N(5)–C(17)–C(16)	112.0(8)
C(33)–C(34)–C(35)	120.0(3)	C(16)#2–C(17)–C(16)	68.7(9)
C(30)–C(35)–C(34)	123.6(3)		

---

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1  $-y, -x, -z+1/2$       #2  $-y+1, -x+1, -z+1/2$

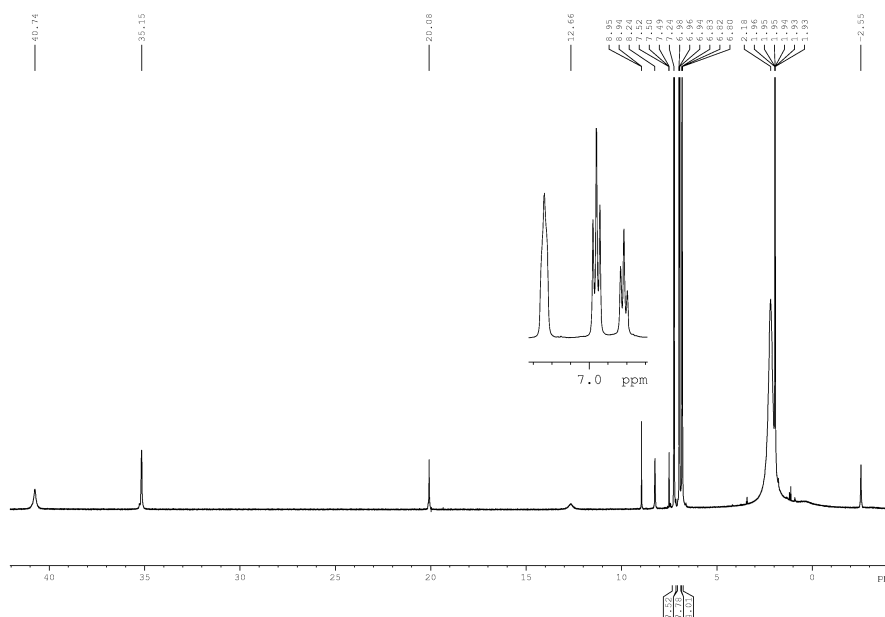
**Tabelle 8.14.9 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (7).**  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	53(1)	53(1)	39(1)	-1(1)	-1(1)	6(1)
N(1)	60(1)	50(1)	50(1)	-4(1)	-4(1)	5(1)
N(2)	45(1)	55(1)	51(1)	-6(1)	-1(1)	7(1)
N(3)	72(1)	74(1)	40(1)	-4(1)	10(1)	-14(1)
N(4)	75(2)	91(2)	62(1)	15(1)	-3(1)	1(1)
C(1)	49(1)	67(2)	70(2)	-8(1)	-1(1)	6(1)
C(2)	52(1)	58(2)	61(1)	-5(1)	3(1)	12(1)
C(3)	53(1)	93(2)	78(2)	-17(2)	15(1)	13(1)
C(4)	70(2)	115(3)	76(2)	-32(2)	15(2)	23(2)
C(5)	65(2)	90(2)	68(2)	-31(1)	3(1)	19(1)
C(6)	55(1)	63(1)	53(1)	-11(1)	0(1)	13(1)
C(7)	62(2)	71(2)	55(1)	-15(1)	-1(1)	3(1)
C(8)	69(2)	51(1)	61(1)	-2(1)	0(1)	-8(1)
C(9)	83(2)	77(2)	95(2)	-12(2)	-12(2)	-18(2)
C(10)	83(2)	66(2)	62(2)	6(1)	8(1)	-9(1)
C(11)	89(2)	51(1)	71(2)	-2(1)	10(1)	3(1)
C(12)	67(2)	72(2)	47(1)	7(1)	-2(1)	-11(1)
C(13)	86(2)	91(2)	48(1)	4(1)	2(1)	-14(2)
C(14)	81(2)	110(2)	42(1)	12(1)	-2(1)	-15(2)
C(15)	83(2)	114(3)	59(2)	27(2)	-10(2)	-6(2)
B(1)	48(1)	64(2)	53(1)	3(1)	1(1)	0(1)
C(18)	49(1)	60(2)	54(1)	10(1)	-1(1)	1(1)
C(19)	60(2)	64(2)	86(2)	1(1)	1(1)	5(1)
C(20)	58(2)	81(2)	91(2)	3(2)	9(1)	18(2)
C(21)	46(1)	90(2)	75(2)	13(2)	0(1)	4(2)
C(22)	50(1)	81(2)	61(1)	9(1)	-6(1)	-7(1)
C(23)	50(1)	65(2)	50(1)	3(1)	-2(1)	3(1)
C(24)	40(1)	65(1)	60(1)	5(1)	0(1)	-3(1)
C(25)	54(1)	79(2)	70(2)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(26)	63(2)	95(2)	84(2)	-24(2)	12(1)	-4(2)
C(27)	60(2)	74(2)	117(3)	-10(2)	19(2)	3(2)
C(28)	61(2)	72(2)	108(2)	16(2)	10(2)	9(1)
C(29)	53(1)	67(2)	73(2)	9(1)	6(1)	3(1)
C(30)	63(1)	57(1)	58(1)	7(1)	-6(1)	-5(1)
C(31)	70(2)	98(2)	69(2)	22(2)	-14(1)	-13(2)
C(32)	95(2)	103(3)	87(2)	31(2)	-36(2)	-33(2)
C(33)	133(3)	64(2)	71(2)	6(1)	-32(2)	-12(2)
C(34)	121(3)	60(2)	62(2)	-5(1)	-2(2)	11(2)
C(35)	79(2)	62(1)	61(1)	-2(1)	4(1)	3(1)
C(36)	45(1)	61(1)	54(1)	1(1)	2(1)	5(1)
C(37)	61(2)	69(2)	56(1)	0(1)	-2(1)	-7(1)
C(38)	72(2)	73(2)	73(2)	6(1)	6(1)	-16(1)
C(39)	70(2)	85(2)	84(2)	31(2)	13(2)	-1(2)
C(40)	75(2)	109(2)	74(2)	33(2)	-6(2)	0(2)
C(41)	62(2)	87(2)	76(2)	19(2)	-9(1)	-13(2)
N(5)	200(5)	200(5)	186(7)	2(4)	2(4)	50(6)
C(16)	127(7)	114(7)	242(13)	-59(7)	-51(7)	7(6)
C(17)	106(7)	146(11)	139(12)	-12(7)	-20(7)	6(7)

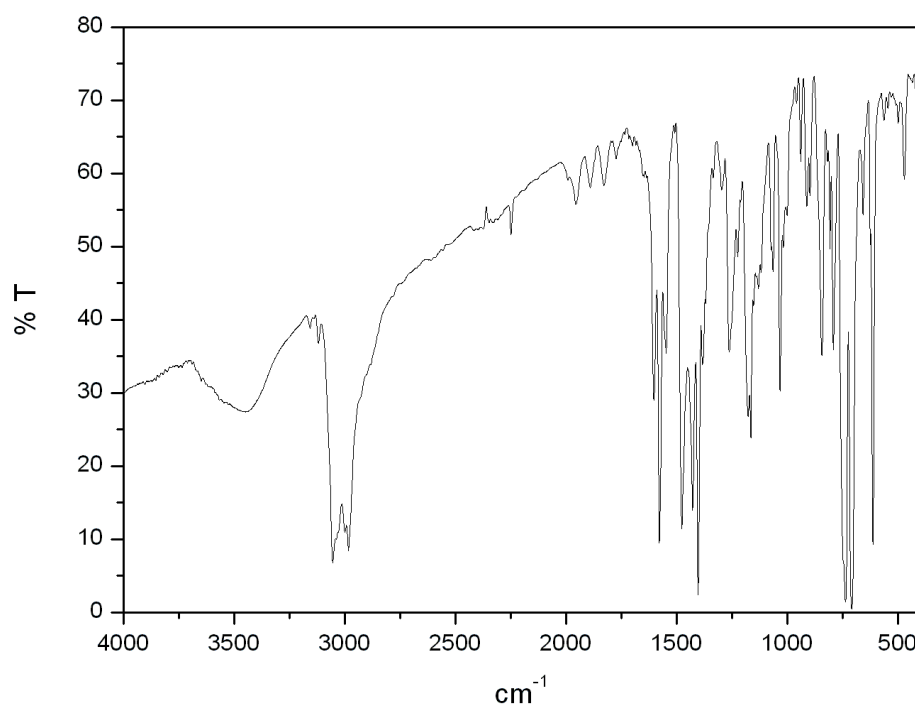
Tabelle 8.14.10

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (7).**

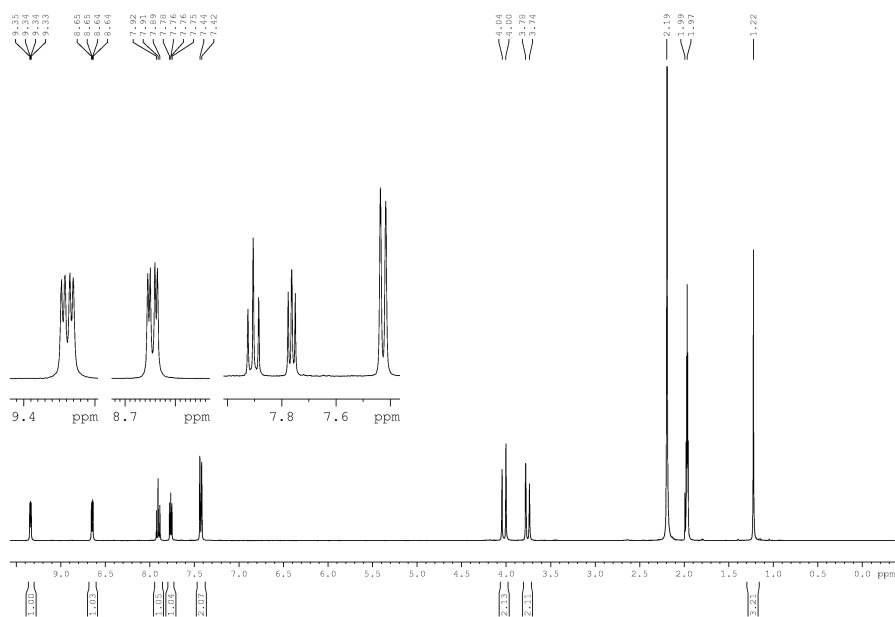
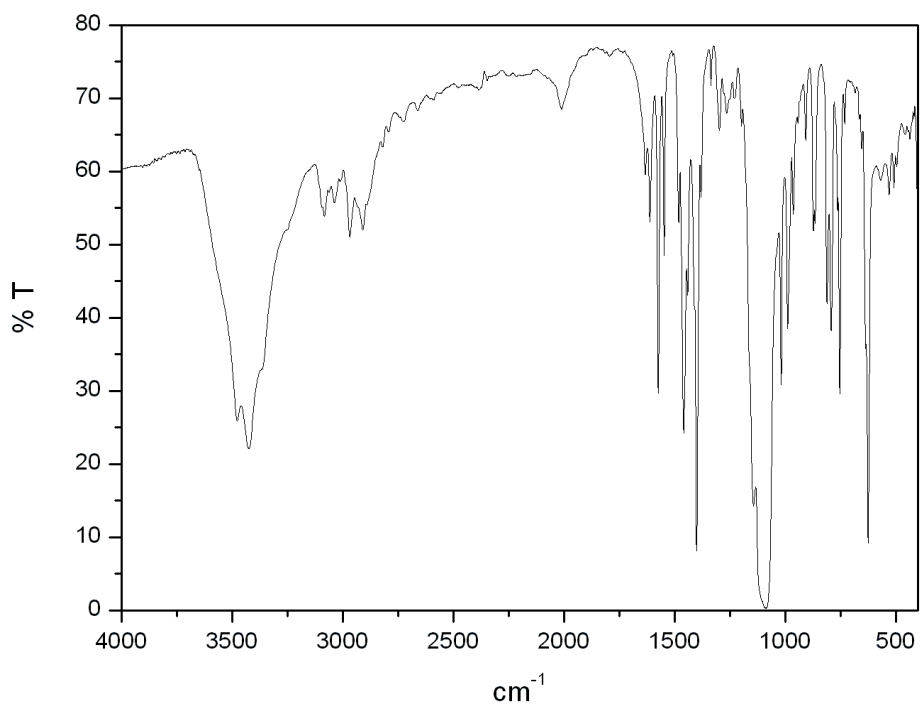
	x	y	z	U (eq)
H(1A)	7705	-4011	2363	74
H(1B)	7500	-5026	2569	74
H(3)	8036	-5133	1880	89
H(4)	7305	-6314	1524	105
H(5)	5606	-7017	1601	89
H(7A)	4073	-7223	1996	75
H(7B)	3672	-6050	1928	75
H(9A)	8114	-2725	2619	128
H(9B)	7511	-2293	2912	128
H(9C)	7656	-1551	2622	128
H(10A)	5790	-2770	2126	106
H(10B)	7049	-2800	2115	106
H(10C)	6451	-1711	2176	106
H(11A)	5675	-1314	2680	105
H(11B)	5563	-2223	2929	105
H(11C)	4893	-2282	2622	105
H(13)	4583	-4111	1791	90
H(14)	3651	-2846	1517	93
H(15)	2515	-1737	1779	103
H(19)	3204	1371	1477	84
H(20)	1380	1268	1538	92
H(21)	449	-225	1376	84
H(22)	1376	-1636	1155	77
H(23)	3217	-1545	1101	66
H(25)	4940	-946	700	81
H(26)	5475	-2596	518	97
H(27)	6188	-3854	850	100
H(28)	6331	-3449	1366	96
H(29)	5783	-1816	1552	77
H(31)	6820	207	1538	95
H(32)	7488	509	2024	114
H(33)	6342	658	2441	107
H(34)	4536	342	2371	97
H(35)	3860	103	1883	81
H(37)	6420	1576	1265	75
H(38)	6855	2887	920	87
H(39)	5869	3124	479	95
H(40)	4419	1989	383	103
H(41)	3944	726	741	90
H(16A)	10788	-362	2106	242
H(16B)	11281	-1105	2363	242
H(16C)	11569	121	2354	242



**Abbildung 8.14.1:** NMR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**7**)



**Abbildung 8.14.2:** IR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bpym})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$  (7).

8.15  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$  (8)Abbildung 8.15.1: IR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$  (8).Abbildung 8.15.2: IR-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})](\text{ClO}_4)_2$  (8).

**Tabelle 8.15.1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(bpym)][Na(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>].**

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>3</sub> FeN <sub>8</sub> NaO <sub>12</sub>	
Molmasse	803.72	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma	
Zelldimensionen	$a = 12.3782(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.5972(10)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 16.5619(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3197.5(3) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.670 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.811 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.40 x 0.30 x 0.20 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	3.24 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	48166	
Unabhängige Reflexe	3505 (Rint = 0.0489)	
Absorptionskorrektur	Keine	
Max. und min. Transmission	0.8547 und 0.7375	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	3505 / 211 / 252	
Endgültige R-Werte [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0602, wR2 = 0.1758	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0666, wR2 = 0.1817	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.1138P)^2+2.7419P]$ mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.036	
Größtes Maximum und Minimum	0.721 und -0.748 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F<sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F<sup>2</sup>) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Fehlordnung im Bereich der Anionen. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.2-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

**Tabelle 8.15.2.**

**Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})][\text{Na}(\text{ClO}_4)_3]$ .**

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	3219(1)	7500	4670(1)	40(1)
N(1)	2693(3)	7500	3489(2)	51(1)
N(3)	4242(3)	7500	5656(2)	56(1)
C(8)	3725(6)	7500	6468(4)	98(2)
C(9)	1508(4)	7500	3343(4)	82(2)
N(2)	4209(2)	8334(2)	4272(2)	45(1)
N(4)	2177(2)	8319(2)	5107(2)	46(1)
N(5)	556(2)	8398(2)	5886(2)	58(1)
C(1)	3158(3)	8286(2)	3096(2)	64(1)
C(2)	4166(3)	8559(2)	3502(2)	53(1)
C(3)	5002(4)	9039(2)	3162(3)	72(1)
C(4)	5856(3)	9262(3)	3641(3)	81(1)
C(5)	5887(3)	9028(3)	4427(3)	76(1)
C(6)	5051(3)	8550(2)	4738(2)	59(1)
C(7)	4920(4)	8284(3)	5596(3)	76(1)
C(10)	1341(2)	7970(2)	5510(2)	47(1)
C(11)	2194(3)	9180(2)	5066(2)	57(1)
C(12)	1418(3)	9667(2)	5438(3)	65(1)
C(13)	617(3)	9250(2)	5846(3)	66(1)
Cl(1)	-1535(1)	7500	4280(1)	73(1)
O(1)	-907(4)	8209(3)	4135(5)	194(3)
O(2)	-1938(6)	7500	5051(4)	309(10)
O(3)	-2436(4)	7500	3774(3)	121(2)
Cl(2)	-2415(1)	9254(1)	6921(1)	76(1)
O(4)	-2091(8)	8461(4)	6876(5)	232(4)
O(5)	-3171(4)	9500(3)	6331(3)	114(2)
O(6)	-2823(4)	9483(3)	7674(3)	104(2)
O(7)	-1580(4)	9926(4)	6777(4)	126(2)
O(4A)	-1452(8)	8896(10)	7194(9)	127(6)
O(5A)	-2515(15)	8914(11)	6125(7)	174(8)
O(6A)	-3298(10)	9060(14)	7349(11)	229(15)
O(7A)	-2280(2)	10134(7)	6839(16)	350(2)
Na(1)	-1071(2)	7500	6242(1)	68(1)



Tabelle 8.15.3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(bpym)][Na(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>].

Fe(1)-N(2)#1	1.905(2)	C(5)-C(6)	1.375(5)
Fe(1)-N(2)	1.905(2)	C(5)-H(5)	0.9300
Fe(1)-N(4)#1	1.954(2)	C(6)-C(7)	1.488(6)
Fe(1)-N(4)	1.954(2)	C(7)-H(7A)	0.9700
Fe(1)-N(3)	2.067(4)	C(7)-H(7B)	0.9700
Fe(1)-N(1)	2.062(4)	C(10)-C(10)#1	1.467(6)
N(1)-C(9)	1.487(6)	C(11)-C(12)	1.372(5)
N(1)-C(1)	1.502(4)	C(11)-H(11)	0.9300
N(1)-C(1)#1	1.502(4)	C(12)-C(13)	1.364(6)
N(3)-C(7)	1.487(5)	C(12)-H(12)	0.9300
N(3)-C(7)#1	1.487(5)	C(13)-H(13)	0.9300
N(3)-C(8)	1.488(7)	Cl(1)-O(1)	1.373(5)
C(8)-H(8A)	0.9600	Cl(1)-O(1)#1	1.373(4)
C(8)-H(8B)	0.9600	Cl(1)-O(2)	1.371(6)
C(8)-H(8C)	0.9600	Cl(1)-O(3)	1.395(5)
C(9)-H(9A)	0.9600	Cl(1)-Na(1)	3.300(3)
C(9)-H(9B)	0.9600	O(2)-Na(1)	2.245(7)
C(9)-H(9C)	0.9600	Cl(2)-O(4)	1.303(5)
N(2)-C(2)	1.323(4)	Cl(2)-O(6A)	1.337(11)
N(2)-C(6)	1.341(4)	Cl(2)-O(4A)	1.392(10)
N(4)-C(10)	1.346(4)	Cl(2)-O(6)	1.391(4)
N(4)-C(11)	1.345(4)	Cl(2)-O(7A)	1.390(11)
N(5)-C(10)	1.332(4)	Cl(2)-O(5A)	1.427(11)
N(5)-C(13)	1.334(5)	Cl(2)-O(5)	1.406(5)
N(5)-Na(1)	2.523(3)	Cl(2)-O(7)	1.491(5)
C(1)-C(2)	1.480(5)	O(4)-Na(1)	2.223(6)
C(1)-H(1A)	0.9700	O(4A)-Na(1)	2.730(16)
C(1)-H(1B)	0.9700	O(5A)-Na(1)	2.846(18)
C(2)-C(3)	1.397(5)	Na(1)-O(4)#1	2.223(6)
C(3)-C(4)	1.367(6)	Na(1)-N(5)#1	2.523(3)
C(3)-H(3)	0.9300	Na(1)-O(4A)#1	2.730(16)
C(4)-C(5)	1.353(7)	Na(1)-O(5A)#1	2.846(18)
C(4)-H(4)	0.9300		
N(2)#1-Fe(1)-N(2)	86.16(14)	N(1)-C(9)-H(9A)	109.5
N(2)#1-Fe(1)-N(4)#1	96.12(10)	N(1)-C(9)-H(9B)	109.5
N(2)-Fe(1)-N(4)#1	177.60(10)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
N(2)#1-Fe(1)-N(4)	177.59(10)	N(1)-C(9)-H(9C)	109.5
N(2)-Fe(1)-N(4)	96.12(10)	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
N(4)#1-Fe(1)-N(4)	81.59(14)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
N(2)#1-Fe(1)-N(3)	83.08(12)	C(2)-N(2)-C(6)	121.3(3)
N(2)-Fe(1)-N(3)	83.08(12)	C(2)-N(2)-Fe(1)	119.2(2)
N(4)#1-Fe(1)-N(3)	96.41(12)	C(6)-N(2)-Fe(1)	118.2(2)
N(4)-Fe(1)-N(3)	96.41(12)	C(10)-N(4)-C(11)	116.1(3)
N(2)#1-Fe(1)-N(1)	82.80(11)	C(10)-N(4)-Fe(1)	115.33(19)
N(2)-Fe(1)-N(1)	82.80(11)	C(11)-N(4)-Fe(1)	128.6(2)
N(4)#1-Fe(1)-N(1)	98.22(12)	C(10)-N(5)-C(13)	115.7(3)
N(4)-Fe(1)-N(1)	98.22(12)	C(10)-N(5)-Na(1)	114.4(2)
N(3)-Fe(1)-N(1)	160.63(16)	C(13)-N(5)-Na(1)	127.6(2)
C(9)-N(1)-C(1)	107.9(3)	C(2)-C(1)-N(1)	111.2(3)
C(9)-N(1)-C(1)#1	107.9(3)	C(2)-C(1)-H(1A)	109.4
C(1)-N(1)-C(1)#1	109.4(4)	N(1)-C(1)-H(1A)	109.4
C(9)-N(1)-Fe(1)	117.7(4)	C(2)-C(1)-H(1B)	109.4
C(1)-N(1)-Fe(1)	106.9(2)	N(1)-C(1)-H(1B)	109.4
C(1)#1-N(1)-Fe(1)	106.9(2)	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.0
C(7)-N(3)-C(7)#1	110.7(4)	N(2)-C(2)-C(3)	120.1(3)
C(7)-N(3)-C(8)	107.7(3)	N(2)-C(2)-C(1)	113.3(3)
C(7)#1-N(3)-C(8)	107.7(3)	C(3)-C(2)-C(1)	126.6(3)
C(7)-N(3)-Fe(1)	107.0(2)	C(4)-C(3)-C(2)	118.4(4)
C(7)#1-N(3)-Fe(1)	107.0(2)	C(4)-C(3)-H(3)	120.8
C(8)-N(3)-Fe(1)	116.7(4)	C(2)-C(3)-H(3)	120.8
N(3)-C(8)-H(8A)	109.5	C(3)-C(4)-C(5)	120.8(4)
N(3)-C(8)-H(8B)	109.5	C(3)-C(4)-H(4)	119.6
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(5)-C(4)-H(4)	119.6
N(3)-C(8)-H(8C)	109.5	C(4)-C(5)-C(6)	119.1(4)
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	C(4)-C(5)-H(5)	120.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(6)-C(5)-H(5)	120.5

N(2)-C(6)-C(5)	120.3(4)	O(6A)-Cl(2)-O(7)	144.2(10)
N(2)-C(6)-C(7)	113.3(3)	O(4A)-Cl(2)-O(7)	74.9(7)
C(5)-C(6)-C(7)	126.2(4)	O(6)-Cl(2)-O(7)	102.4(3)
N(3)-C(7)-C(6)	110.8(3)	O(7A)-Cl(2)-O(7)	37.3(10)
N(3)-C(7)-H(7A)	109.5	O(5A)-Cl(2)-O(7)	100.0(8)
C(6)-C(7)-H(7A)	109.5	O(5)-Cl(2)-O(7)	99.1(3)
N(3)-C(7)-H(7B)	109.5	Cl(2)-O(4)-Na(1)	147.4(6)
C(6)-C(7)-H(7B)	109.5	Cl(2)-O(4A)-Na(1)	106.3(8)
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.1	Cl(2)-O(5A)-Na(1)	99.8(8)
N(5)-C(10)-N(4)	126.2(3)	O(4)#1-Na(1)-O(4)	84.8(4)
N(5)-C(10)-C(10)#1	120.01(18)	O(4)#1-Na(1)-O(2)	98.2(3)
N(4)-C(10)-C(10)#1	113.80(16)	O(4)-Na(1)-O(2)	98.2(3)
N(4)-C(11)-C(12)	121.3(3)	O(4)#1-Na(1)-N(5)	159.7(3)
N(4)-C(11)-H(11)	119.3	O(4)-Na(1)-N(5)	100.9(3)
C(12)-C(11)-H(11)	119.3	O(2)-Na(1)-N(5)	100.15(19)
C(13)-C(12)-C(11)	117.9(3)	O(4)#1-Na(1)-N(5)#1	100.9(3)
C(13)-C(12)-H(12)	121.1	O(4)-Na(1)-N(5)#1	159.7(3)
C(11)-C(12)-H(12)	121.1	O(2)-Na(1)-N(5)#1	100.15(19)
N(5)-C(13)-C(12)	122.7(3)	N(5)-Na(1)-N(5)#1	67.41(13)
N(5)-C(13)-H(13)	118.6	O(4)#1-Na(1)-O(4A)	99.6(4)
C(12)-C(13)-H(13)	118.6	O(4)-Na(1)-O(4A)	24.7(3)
O(1)-Cl(1)-O(1)#1	107.3(4)	O(2)-Na(1)-O(4A)	115.1(3)
O(1)-Cl(1)-O(2)	111.6(4)	N(5)-Na(1)-O(4A)	80.2(3)
O(1)#1-Cl(1)-O(2)	111.6(4)	N(5)#1-Na(1)-O(4A)	135.7(2)
O(1)-Cl(1)-O(3)	110.4(3)	O(4)#1-Na(1)-O(4A)#1	24.7(3)
O(1)#1-Cl(1)-O(3)	110.4(3)	O(4)-Na(1)-O(4A)#1	99.6(4)
O(2)-Cl(1)-O(3)	105.6(4)	O(2)-Na(1)-O(4A)#1	115.1(3)
O(1)-Cl(1)-Na(1)	94.2(3)	N(5)-Na(1)-O(4A)#1	135.7(2)
O(1)#1-Cl(1)-Na(1)	94.2(3)	N(5)#1-Na(1)-O(4A)#1	80.2(3)
O(2)-Cl(1)-Na(1)	31.4(3)	O(4A)-Na(1)-O(4A)#1	105.8(6)
O(3)-Cl(1)-Na(1)	136.9(2)	O(4)#1-Na(1)-O(5A)	101.4(4)
Cl(1)-O(2)-Na(1)	130.1(5)	O(4)-Na(1)-O(5A)	32.1(3)
O(4)-Cl(2)-O(6A)	93.9(10)	O(2)-Na(1)-O(5A)	68.9(3)
O(4)-Cl(2)-O(4A)	51.3(7)	N(5)-Na(1)-O(5A)	93.2(4)
O(6A)-Cl(2)-O(4A)	115.9(9)	N(5)#1-Na(1)-O(5A)	156.3(3)
O(4)-Cl(2)-O(6)	114.0(4)	O(4A)-Na(1)-O(5A)	46.6(3)
O(6A)-Cl(2)-O(6)	44.5(9)	O(4A)#1-Na(1)-O(5A)	123.3(4)
O(4A)-Cl(2)-O(6)	97.0(7)	O(4)#1-Na(1)-O(5A)#1	32.1(3)
O(4)-Cl(2)-O(7A)	153.3(11)	O(4)-Na(1)-O(5A)#1	101.4(4)
O(6A)-Cl(2)-O(7A)	112.2(11)	O(2)-Na(1)-O(5A)#1	68.9(3)
O(4A)-Cl(2)-O(7A)	108.7(10)	N(5)-Na(1)-O(5A)#1	156.3(3)
O(6)-Cl(2)-O(7A)	83.1(11)	N(5)#1-Na(1)-O(5A)#1	93.2(4)
O(4)-Cl(2)-O(5A)	67.7(8)	O(4A)-Na(1)-O(5A)#1	123.3(4)
O(6A)-Cl(2)-O(5A)	109.6(10)	O(4A)#1-Na(1)-O(5A)#1	46.6(3)
O(4A)-Cl(2)-O(5A)	103.1(8)	O(5A)-Na(1)-O(5A)#1	101.6(7)
O(6)-Cl(2)-O(5A)	153.1(8)	O(4)#1-Na(1)-Cl(1)	111.5(2)
O(7A)-Cl(2)-O(5A)	106.7(10)	O(4)-Na(1)-Cl(1)	111.5(2)
O(4)-Cl(2)-O(5)	115.1(5)	O(2)-Na(1)-Cl(1)	18.53(19)
O(6A)-Cl(2)-O(5)	83.5(8)	N(5)-Na(1)-Cl(1)	84.76(10)
O(4A)-Cl(2)-O(5)	154.9(7)	N(5)#1-Na(1)-Cl(1)	84.76(10)
O(6)-Cl(2)-O(5)	108.1(3)	O(4A)-Na(1)-Cl(1)	122.6(3)
O(7A)-Cl(2)-O(5)	75.2(11)	O(4A)#1-Na(1)-Cl(1)	122.6(3)
O(5A)-Cl(2)-O(5)	53.2(7)	O(5A)-Na(1)-Cl(1)	79.8(2)
O(4)-Cl(2)-O(7)	116.4(5)	O(5A)#1-Na(1)-Cl(1)	79.8(2)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1  $x, -y+3/2, z$

**Tabelle 8.15.4** Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})][\text{Na}(\text{ClO}_4)_3]$ .  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	41(1)	35(1)	44(1)	0	5(1)	0
N(1)	50(2)	46(2)	57(2)	0	-7(2)	0
N(3)	59(2)	62(2)	47(2)	0	-1(2)	0
C(8)	100(5)	149(7)	44(3)	0	3(3)	0
C(9)	51(3)	115(5)	81(4)	0	-17(3)	0
N(2)	46(1)	35(1)	55(1)	-3(1)	10(1)	-2(1)
N(4)	46(1)	38(1)	55(1)	-2(1)	6(1)	0(1)
N(5)	48(1)	55(1)	70(2)	-9(1)	12(1)	4(1)
C(1)	89(2)	52(2)	51(2)	10(2)	-4(2)	3(2)
C(2)	63(2)	39(1)	57(2)	1(1)	14(1)	2(1)
C(3)	90(2)	54(2)	72(2)	14(2)	31(2)	2(2)
C(4)	63(2)	67(2)	115(3)	6(2)	26(2)	-17(2)
C(5)	55(2)	67(2)	106(3)	-1(2)	6(2)	-16(2)
C(6)	51(2)	48(2)	77(2)	-9(2)	2(2)	-7(1)
C(7)	82(2)	77(2)	69(2)	-4(2)	-19(2)	-19(2)
C(10)	45(1)	45(2)	51(2)	-3(1)	6(1)	1(1)
C(11)	56(2)	40(1)	75(2)	-4(2)	7(2)	-1(1)
C(12)	66(2)	42(2)	87(2)	-14(2)	6(2)	5(2)
C(13)	55(2)	56(2)	86(2)	-19(2)	11(2)	8(2)
Cl(1)	69(1)	96(1)	54(1)	0	-3(1)	0
O(1)	132(4)	95(3)	355(9)	-60(5)	13(5)	-21(3)
O(2)	118(5)	750(3)	56(3)	0	2(4)	0
O(3)	96(3)	187(6)	79(3)	0	-8(3)	0
Cl(2)	91(1)	73(1)	63(1)	-12(1)	-6(1)	26(1)
O(4)	436(10)	117(4)	142(6)	-4(4)	44(7)	166(5)
O(5)	138(4)	91(3)	113(4)	10(3)	-55(3)	-3(3)
O(6)	114(3)	111(3)	87(3)	-36(3)	42(3)	-11(3)
O(7)	77(3)	153(5)	146(5)	-35(4)	24(3)	-31(3)
Na(1)	60(1)	74(1)	69(1)	0	16(1)	0

**Tabelle 8.15.5.**

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{bpym})][\text{Na}(\text{ClO}_4)_3]$ .**

	x	y	z	U(eq)
H(8A)	3280	6999	6523	147
H(8B)	3286	8004	6525	147
H(8C)	4273	7497	6877	147
H(9A)	1193	7001	3587	123
H(9B)	1371	7494	2773	123
H(9C)	1195	8006	3577	123
H(1A)	3307	8166	2532	77
H(1B)	2634	8747	3119	77
H(3)	4979	9203	2622	86
H(4)	6423	9578	3424	98
H(5)	6465	9189	4753	92
H(7A)	5625	8173	5830	91
H(7B)	4585	8745	5899	91
H(11)	2744	9450	4780	68
H(12)	1437	10262	5414	78
H(13)	91	9574	6106	79

**8.16 [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(BiBzIm)]·4 MeOH (9)****Tabelle 8.16.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(BiBzIm)]·4 MeOH (9).**

Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>44</sub> FeN <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	
Molmasse	684.62	
Temperatur	150(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Omega$ -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	
Zelldimensionen	$a = 16.9662(16)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.0717(7)$ Å	$\beta = 103.634(5)^\circ$
	$c = 19.9359(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	3310.6(4) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.374 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.507 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.32 x 0.16 x 0.05 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.84 bis 32.20°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	34322	
Unabhängige Reflexe	10603 (Rint = 0.0532)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.9751 und 0.8546	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	10603 / 3 / 457	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0485, wR2 = 0.1050	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0891, wR2 = 0.1207	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.057P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.023	
Größtes Maximum und Minimum	0.672 und -0.485 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F<sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F<sup>2</sup>) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die asymmetrische Einheit enthält 4 teilweise fehlgeordnete Methanolkoleküle. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

**Tabelle 8.16.2**

**Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(BiBzIm)]·4 MeOH (9).**

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	7219(1)	1594(1)	5815(1)	15(1)
N(1)	6215(1)	947(2)	6146(1)	18(1)
N(2)	6657(1)	3229(2)	5704(1)	17(1)
N(3)	8181(1)	2735(2)	5675(1)	19(1)
N(4)	7596(1)	2102(2)	6748(1)	17(1)
N(5)	6848(1)	986(2)	4840(1)	16(1)
N(6)	7792(1)	-132(2)	5886(1)	18(1)
N(7)	8102(1)	-1962(2)	5311(1)	23(1)
N(8)	6813(1)	-712(2)	4071(1)	20(1)
C(1)	5563(1)	1967(2)	5927(1)	22(1)
C(2)	5931(1)	3309(2)	5866(1)	18(1)
C(3)	5571(1)	4533(2)	5915(1)	24(1)
C(4)	5976(2)	5665(2)	5793(1)	30(1)
C(5)	6722(1)	5579(2)	5622(1)	27(1)
C(6)	7055(1)	4329(2)	5584(1)	20(1)
C(7)	7817(1)	4019(2)	5361(1)	23(1)
C(8)	8722(1)	2972(2)	6377(1)	23(1)
C(9)	8244(1)	2910(2)	6923(1)	20(1)
C(10)	8449(1)	3506(2)	7566(1)	25(1)
C(11)	7967(1)	3254(2)	8029(1)	26(1)
C(12)	7303(1)	2415(2)	7850(1)	22(1)
C(13)	7130(1)	1847(2)	7196(1)	19(1)
C(14)	6471(1)	866(2)	6921(1)	22(1)
C(15)	5880(1)	-372(2)	5876(1)	23(1)
C(16)	8679(1)	2152(2)	5228(1)	28(1)
C(17)	7107(1)	-227(2)	4709(1)	18(1)
C(18)	6328(1)	1361(2)	4223(1)	16(1)
C(19)	5874(1)	2505(2)	4024(1)	18(1)
C(20)	5397(1)	2562(2)	3355(1)	21(1)
C(21)	5368(1)	1506(2)	2889(1)	23(1)
C(22)	5817(1)	370(2)	3080(1)	22(1)
C(23)	6307(1)	295(2)	3753(1)	18(1)
C(24)	7676(1)	-843(2)	5290(1)	19(1)
C(25)	8358(1)	-877(2)	6349(1)	21(1)
C(26)	8723(1)	-662(2)	7049(1)	27(1)
C(27)	9274(1)	-1619(2)	7376(1)	33(1)
C(28)	9467(1)	-2722(2)	7025(1)	34(1)
C(29)	9112(1)	-2932(2)	6333(1)	30(1)
C(30)	8546(1)	-2000(2)	5995(1)	23(1)
O(1)	9801(2)	9546(4)	9128(1)	54(1)
C(31)	9149(2)	10496(4)	8950(2)	60(1)
O(1A)	9649(13)	9530(3)	8897(10)	54(1)
C(31A)	9093(14)	9020(2)	9268(11)	65(6)
O(2)	9077(2)	7341(3)	9407(2)	80(1)
C(32)	9079(2)	6136(4)	9076(2)	53(1)
O(2A)	9595(8)	5935(13)	8675(6)	50(3)
C(32A)	9651(13)	4956(18)	9188(9)	53(1)
O(3)	6645(1)	7492(2)	7203(1)	44(1)
C(33)	7338(2)	6679(3)	7389(1)	45(1)
O(4)	6328(1)	8096(2)	8495(1)	38(1)
C(34)	6906(2)	9106(2)	8746(1)	52(1)

**Tabelle 8.16.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(BiBzIm)]·4 MeOH (9).**

Fe(1)–N(4)	1.8897(14)	C(16)–H(16A)	0.9800
Fe(1)–N(2)	1.8892(16)	C(16)–H(16B)	0.9800
Fe(1)–N(6)	1.9807(16)	C(16)–H(16C)	0.9800
Fe(1)–N(5)	1.9931(14)	C(17)–C(24)	1.459(2)
Fe(1)–N(3)	2.0682(17)	C(18)–C(19)	1.391(2)
Fe(1)–N(1)	2.0710(17)	C(18)–C(23)	1.421(2)
N(1)–C(15)	1.494(2)	C(19)–C(20)	1.388(2)
N(1)–C(1)	1.498(2)	C(19)–H(19)	0.9500
N(1)–C(14)	1.507(2)	C(20)–C(21)	1.405(3)
N(2)–C(6)	1.347(2)	C(20)–H(20)	0.9500
N(2)–C(2)	1.348(3)	C(21)–C(22)	1.378(3)
N(3)–C(16)	1.485(3)	C(21)–H(21)	0.9500
N(3)–C(8)	1.501(2)	C(22)–C(23)	1.403(2)
N(3)–C(7)	1.504(3)	C(22)–H(22)	0.9500
N(4)–C(9)	1.346(3)	C(25)–C(26)	1.403(3)
N(4)–C(13)	1.349(2)	C(25)–C(30)	1.410(3)
N(5)–C(17)	1.346(2)	C(26)–C(27)	1.394(3)
N(5)–C(18)	1.386(2)	C(26)–H(26)	0.9500
N(6)–C(24)	1.362(2)	C(27)–C(28)	1.393(3)
N(6)–C(25)	1.385(2)	C(27)–H(27)	0.9500
N(7)–C(24)	1.334(2)	C(28)–C(29)	1.386(3)
N(7)–C(30)	1.393(2)	C(28)–H(28)	0.9500
N(8)–C(17)	1.344(2)	C(29)–C(30)	1.397(3)
N(8)–C(23)	1.382(2)	C(29)–H(29)	0.9500
C(1)–C(2)	1.506(3)	O(1)–C(31)	1.441(5)
C(1)–H(1A)	0.9900	O(1)–H(1)	0.8400
C(1)–H(1B)	0.9900	C(31)–H(31A)	0.9800
C(2)–C(3)	1.390(3)	C(31)–H(31B)	0.9800
C(3)–C(4)	1.382(3)	C(31)–H(31C)	0.9800
C(3)–H(3)	0.9500	O(1A)–C(31A)	1.425(18)
C(4)–C(5)	1.388(3)	O(1A)–H(1A1)	0.8400
C(4)–H(4)	0.9500	C(31A)–H(31D)	0.9800
C(5)–C(6)	1.390(3)	C(31A)–H(31E)	0.9800
C(5)–H(5)	0.9500	C(31A)–H(31F)	0.9800
C(6)–C(7)	1.495(3)	O(2)–C(32)	1.382(4)
C(7)–H(7A)	0.9900	C(32)–H(32A)	0.9800
C(7)–H(7B)	0.9900	C(32)–H(32B)	0.9800
C(8)–C(9)	1.504(3)	C(32)–H(32C)	0.9800
C(8)–H(8A)	0.9900	O(2A)–C(32A)	1.408(15)
C(8)–H(8B)	0.9900	O(2A)–H(2A)	0.8400
C(9)–C(10)	1.383(3)	C(32A)–H(32D)	0.9800
C(10)–C(11)	1.392(3)	C(32A)–H(32E)	0.9800
C(10)–H(10)	0.9500	C(32A)–H(32F)	0.9800
C(11)–C(12)	1.387(3)	O(3)–C(33)	1.409(3)
C(11)–H(11)	0.9500	O(3)–H(3A)	0.8400
C(12)–C(13)	1.392(2)	C(33)–H(33A)	0.9800
C(12)–H(12)	0.9500	C(33)–H(33B)	0.9800
C(13)–C(14)	1.496(3)	C(33)–H(33C)	0.9800
C(14)–H(14A)	0.9900	O(4)–C(34)	1.419(3)
C(14)–H(14B)	0.9900	O(4)–H(4A)	0.8400
C(15)–H(15A)	0.9800	C(34)–H(34A)	0.9800
C(15)–H(15B)	0.9800	C(34)–H(34B)	0.9800
C(15)–H(15C)	0.9800	C(34)–H(34C)	0.9800
N(4)–Fe(1)–N(2)	85.60(6)	C(1)–N(1)–C(14)	110.50(15)
N(4)–Fe(1)–N(6)	96.93(6)	C(15)–N(1)–Fe(1)	115.94(12)
N(2)–Fe(1)–N(6)	177.46(6)	C(1)–N(1)–Fe(1)	107.34(11)
N(4)–Fe(1)–N(5)	177.58(6)	C(14)–N(1)–Fe(1)	106.49(11)
N(2)–Fe(1)–N(5)	96.82(6)	C(6)–N(2)–C(2)	121.19(16)
N(6)–Fe(1)–N(5)	80.65(6)	C(6)–N(2)–Fe(1)	118.50(13)
N(4)–Fe(1)–N(3)	83.55(6)	C(2)–N(2)–Fe(1)	119.26(13)
N(2)–Fe(1)–N(3)	83.82(7)	C(16)–N(3)–C(8)	108.20(15)
N(6)–Fe(1)–N(3)	96.18(7)	C(16)–N(3)–C(7)	109.10(15)
N(5)–Fe(1)–N(3)	96.72(6)	C(8)–N(3)–C(7)	110.60(15)
N(4)–Fe(1)–N(1)	83.40(6)	C(16)–N(3)–Fe(1)	116.07(13)
N(2)–Fe(1)–N(1)	83.20(7)	C(8)–N(3)–Fe(1)	106.92(12)
N(6)–Fe(1)–N(1)	97.33(7)	C(7)–N(3)–Fe(1)	105.90(12)
N(5)–Fe(1)–N(1)	96.83(6)	C(9)–N(4)–C(13)	120.99(15)
N(3)–Fe(1)–N(1)	162.22(6)	C(9)–N(4)–Fe(1)	118.99(13)
C(15)–N(1)–C(1)	108.23(15)	C(13)–N(4)–Fe(1)	118.96(13)
C(15)–N(1)–C(14)	108.31(14)	C(17)–N(5)–C(18)	104.08(14)

C(17)-N(5)-Fe(1)	115.21(11)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(18)-N(5)-Fe(1)	140.41(12)	N(8)-C(17)-N(5)	116.64(15)
C(24)-N(6)-C(25)	103.42(15)	N(8)-C(17)-C(24)	128.73(17)
C(24)-N(6)-Fe(1)	115.53(11)	N(5)-C(17)-C(24)	114.63(15)
C(25)-N(6)-Fe(1)	140.78(13)	N(5)-C(18)-C(19)	132.24(16)
C(24)-N(7)-C(30)	102.63(15)	N(5)-C(18)-C(23)	106.95(15)
C(17)-N(8)-C(23)	102.70(15)	C(19)-C(18)-C(23)	120.82(15)
N(1)-C(1)-C(2)	110.34(16)	C(18)-C(19)-C(20)	117.80(16)
N(1)-C(1)-H(1A)	109.6	C(18)-C(19)-H(19)	121.1
C(2)-C(1)-H(1A)	109.6	C(20)-C(19)-H(19)	121.1
N(1)-C(1)-H(1B)	109.6	C(19)-C(20)-C(21)	121.70(18)
C(2)-C(1)-H(1B)	109.6	C(19)-C(20)-H(20)	119.1
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.1	C(21)-C(20)-H(20)	119.1
N(2)-C(2)-C(3)	120.77(18)	C(22)-C(21)-C(20)	121.00(16)
N(2)-C(2)-C(1)	112.66(16)	C(22)-C(21)-H(21)	119.5
C(3)-C(2)-C(1)	126.42(18)	C(20)-C(21)-H(21)	119.5
C(4)-C(3)-C(2)	118.3(2)	C(21)-C(22)-C(23)	118.26(17)
C(4)-C(3)-H(3)	120.8	C(21)-C(22)-H(22)	120.9
C(2)-C(3)-H(3)	120.8	C(23)-C(22)-H(22)	120.9
C(3)-C(4)-C(5)	120.77(19)	N(8)-C(23)-C(22)	129.97(17)
C(3)-C(4)-H(4)	119.6	N(8)-C(23)-C(18)	109.62(15)
C(5)-C(4)-H(4)	119.6	C(22)-C(23)-C(18)	120.41(17)
C(6)-C(5)-C(4)	118.4(2)	N(7)-C(24)-N(6)	116.75(15)
C(6)-C(5)-H(5)	120.8	N(7)-C(24)-C(17)	129.49(16)
C(4)-C(5)-H(5)	120.8	N(6)-C(24)-C(17)	113.74(16)
N(2)-C(6)-C(5)	120.54(19)	N(6)-C(25)-C(26)	130.74(18)
N(2)-C(6)-C(7)	112.69(17)	N(6)-C(25)-C(30)	107.68(16)
C(5)-C(6)-C(7)	126.58(18)	C(26)-C(25)-C(30)	121.58(17)
C(6)-C(7)-N(3)	110.78(15)	C(27)-C(26)-C(25)	116.63(19)
C(6)-C(7)-H(7A)	109.5	C(27)-C(26)-H(26)	121.7
N(3)-C(7)-H(7A)	109.5	C(25)-C(26)-H(26)	121.7
C(6)-C(7)-H(7B)	109.5	C(26)-C(27)-C(28)	121.89(19)
N(3)-C(7)-H(7B)	109.5	C(26)-C(27)-H(27)	119.1
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.1	C(28)-C(27)-H(27)	119.1
N(3)-C(8)-C(9)	110.63(16)	C(29)-C(28)-C(27)	121.55(19)
N(3)-C(8)-H(8A)	109.5	C(29)-C(28)-H(28)	119.2
C(9)-C(8)-H(8A)	109.5	C(27)-C(28)-H(28)	119.2
N(3)-C(8)-H(8B)	109.5	C(28)-C(29)-C(30)	117.8(2)
C(9)-C(8)-H(8B)	109.5	C(28)-C(29)-H(29)	121.1
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.1	C(30)-C(29)-H(29)	121.1
N(4)-C(9)-C(10)	120.84(18)	N(7)-C(30)-C(29)	129.95(19)
N(4)-C(9)-C(8)	112.66(16)	N(7)-C(30)-C(25)	109.52(16)
C(10)-C(9)-C(8)	126.32(18)	C(29)-C(30)-C(25)	120.53(18)
C(9)-C(10)-C(11)	118.51(19)	C(31A)-O(1A)-H(1A1)	109.5
C(9)-C(10)-H(10)	120.7	O(1A)-C(31A)-H(31D)	109.5
C(11)-C(10)-H(10)	120.7	O(1A)-C(31A)-H(31E)	109.5
C(10)-C(11)-C(12)	120.65(17)	H(31D)-C(31A)-H(31E)	109.5
C(10)-C(11)-H(11)	119.7	O(1A)-C(31A)-H(31F)	109.5
C(12)-C(11)-H(11)	119.7	H(31D)-C(31A)-H(31F)	109.5
C(13)-C(12)-C(11)	117.99(19)	H(31E)-C(31A)-H(31F)	109.5
C(13)-C(12)-H(12)	121.0	C(32A)-O(2A)-H(2A)	109.5
C(11)-C(12)-H(12)	121.0	O(2A)-C(32A)-H(32D)	109.5
N(4)-C(13)-C(12)	121.03(18)	O(2A)-C(32A)-H(32E)	109.5
N(4)-C(13)-C(14)	112.84(15)	H(32D)-C(32A)-H(32E)	109.5
C(12)-C(13)-C(14)	126.06(18)	O(2A)-C(32A)-H(32F)	109.5
C(13)-C(14)-N(1)	110.47(15)	H(32D)-C(32A)-H(32F)	109.5
C(13)-C(14)-H(14A)	109.6	H(32E)-C(32A)-H(32F)	109.5
N(1)-C(14)-H(14A)	109.6	C(33)-O(3)-H(3A)	109.5
C(13)-C(14)-H(14B)	109.6	O(3)-C(33)-H(33A)	109.5
N(1)-C(14)-H(14B)	109.6	O(3)-C(33)-H(33B)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	108.1	H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
N(1)-C(15)-H(15A)	109.5	O(3)-C(33)-H(33C)	109.5
N(1)-C(15)-H(15B)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5
N(1)-C(15)-H(15C)	109.5	C(34)-O(4)-H(4A)	109.5
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	O(4)-C(34)-H(34A)	109.5
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	O(4)-C(34)-H(34B)	109.5
N(3)-C(16)-H(16A)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
N(3)-C(16)-H(16B)	109.5	O(4)-C(34)-H(34C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
N(3)-C(16)-H(16C)	109.5	H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5		



**Tabelle 8.16.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})]\cdot 4 \text{ MeOH}$  (9).**  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	15(1)	15(1)	14(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
N(1)	20(1)	13(1)	18(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
N(2)	18(1)	17(1)	14(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
N(3)	17(1)	24(1)	16(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
N(4)	17(1)	16(1)	16(1)	-1(1)	1(1)	2(1)
N(5)	16(1)	16(1)	16(1)	0(1)	2(1)	2(1)
N(6)	19(1)	16(1)	17(1)	1(1)	-1(1)	2(1)
N(7)	22(1)	18(1)	26(1)	-3(1)	-1(1)	2(1)
N(8)	23(1)	17(1)	18(1)	-5(1)	-1(1)	2(1)
C(1)	17(1)	24(1)	26(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(2)	18(1)	18(1)	17(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
C(3)	23(1)	20(1)	30(1)	-3(1)	8(1)	4(1)
C(4)	37(1)	16(1)	37(1)	-2(1)	9(1)	6(1)
C(5)	32(1)	18(1)	31(1)	1(1)	7(1)	0(1)
C(6)	23(1)	20(1)	16(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
C(7)	23(1)	23(1)	22(1)	2(1)	5(1)	-4(1)
C(8)	18(1)	30(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(9)	18(1)	22(1)	19(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(10)	23(1)	26(1)	23(1)	-7(1)	0(1)	-5(1)
C(11)	32(1)	23(1)	19(1)	-6(1)	0(1)	0(1)
C(12)	26(1)	24(1)	17(1)	0(1)	6(1)	4(1)
C(13)	20(1)	20(1)	16(1)	3(1)	3(1)	3(1)
C(14)	27(1)	23(1)	17(1)	2(1)	6(1)	-2(1)
C(15)	25(1)	16(1)	25(1)	-3(1)	4(1)	-5(1)
C(16)	22(1)	38(1)	26(1)	-6(1)	9(1)	-2(1)
C(17)	21(1)	14(1)	18(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
C(18)	16(1)	16(1)	14(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(19)	18(1)	19(1)	17(1)	0(1)	4(1)	1(1)
C(20)	20(1)	23(1)	21(1)	4(1)	4(1)	4(1)
C(21)	20(1)	31(1)	16(1)	4(1)	1(1)	1(1)
C(22)	23(1)	25(1)	17(1)	-8(1)	2(1)	-3(1)
C(23)	19(1)	18(1)	17(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(24)	17(1)	18(1)	19(1)	1(1)	2(1)	2(1)
C(25)	18(1)	20(1)	24(1)	2(1)	-1(1)	3(1)
C(26)	25(1)	27(1)	25(1)	-1(1)	-3(1)	2(1)
C(27)	28(1)	35(1)	28(1)	7(1)	-7(1)	7(1)
C(28)	25(1)	25(1)	42(1)	9(1)	-9(1)	6(1)
C(29)	27(1)	19(1)	38(1)	1(1)	-3(1)	6(1)
C(30)	19(1)	21(1)	27(1)	1(1)	1(1)	1(1)
O(1)	45(2)	57(1)	60(2)	10(2)	9(2)	1(1)
C(31)	56(2)	51(2)	83(3)	-2(2)	35(2)	12(2)
O(1A)	45(2)	57(1)	60(2)	10(2)	9(2)	1(1)
O(2)	117(3)	49(2)	102(2)	-29(2)	82(2)	-47(2)
C(32)	50(2)	56(2)	53(2)	-8(2)	15(2)	-16(2)
C(32A)	50(2)	56(2)	53(2)	-8(2)	15(2)	-16(2)
O(3)	51(1)	44(1)	35(1)	6(1)	2(1)	12(1)
C(33)	36(1)	54(2)	45(1)	13(1)	11(1)	9(1)
O(4)	45(1)	24(1)	40(1)	9(1)	-2(1)	3(1)
C(34)	88(2)	22(1)	42(1)	-2(1)	8(1)	-7(1)

Tabelle 8.16.5

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})]\cdot 4 \text{ MeOH}$  (9).**

	x	y	z	U (eq)
H(1A)	5226	2008	6270	27
H(1B)	5208	1711	5476	27
H(3)	5059	4591	6029	29
H(4)	5742	6512	5827	36
H(5)	6997	6356	5532	32
H(7A)	8212	4748	5505	27
H(7B)	7695	3953	4852	27
H(8A)	8982	3855	6388	28
H(8B)	9156	2293	6473	28
H(10)	8907	4074	7688	30
H(11)	8096	3660	8471	31
H(12)	6975	2234	8166	27
H(14A)	6000	1050	7119	27
H(14B)	6667	-42	7061	27
H(15A)	5389	-559	6038	34
H(15B)	6285	-1064	6043	34
H(15C)	5746	-358	5370	34
H(16A)	9120	2762	5202	42
H(16B)	8338	2005	4764	42
H(16C)	8907	1303	5424	42
H(19)	5889	3224	4335	22
H(20)	5083	3335	3208	26
H(21)	5033	1577	2436	28
H(22)	5796	-343	2765	26
H(26)	8600	98	7288	32
H(27)	9526	-1516	7852	39
H(28)	9851	-3346	7266	40
H(29)	9249	-3684	6096	36
H(1)	9925	9434	9557	65
H(31A)	8710	10237	9168	90
H(31B)	8943	10519	8448	90
H(31C)	9350	11378	9115	90
H(1A1)	9439	9493	8472	65
H(31D)	9151	9510	9701	97
H(31E)	9209	8076	9370	97
H(31F)	8538	9114	8989	97
H(02)	8630(2)	7720(6)	9290(3)	120
H(32A)	9267	6266	8652	79
H(32B)	8528	5770	8960	79
H(32C)	9442	5518	9380	79
H(2A)	9523	6681	8839	60
H(32D)	10195	4973	9494	79
H(32E)	9550	4081	8969	79
H(32F)	9247	5133	9456	79
H(3A)	6518	7766	7561	53
H(33A)	7653	6748	7037	67
H(33B)	7171	5755	7424	67
H(33C)	7672	6969	7836	67
H(4A)	6467	7393	8718	46
H(34A)	6625	9949	8768	78
H(34B)	7272	9199	8435	78
H(34C)	7220	8866	9208	78

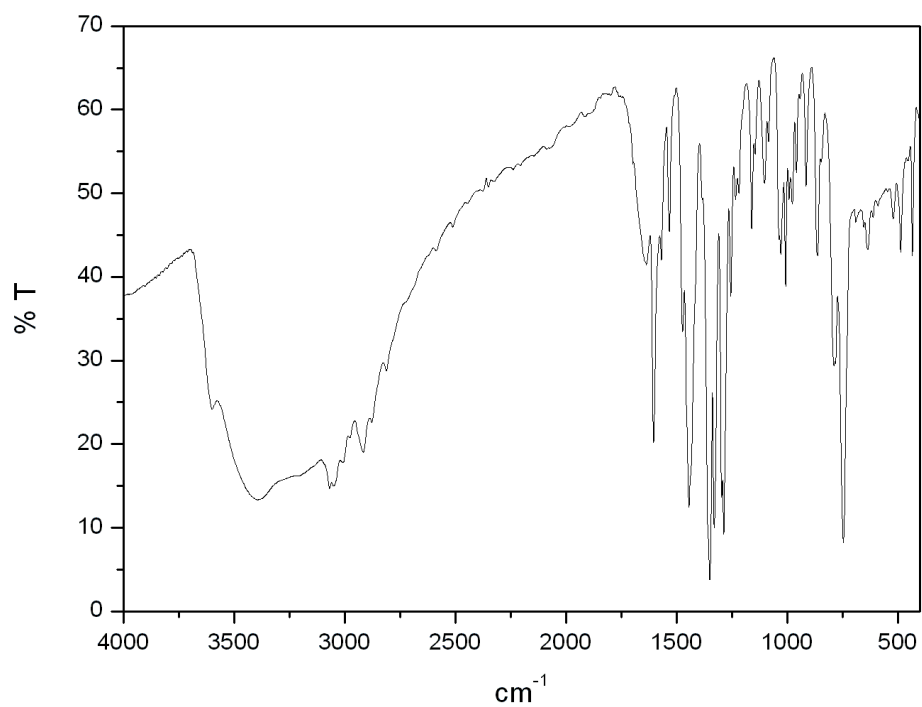


Abbildung 8.16.1: IR-Spektrum für  $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{BiBzIm})]\cdot 4 \text{ MeOH}$  (9).

### 8.17 $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$ (10)

**Tabelle 8.17.1** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (10).

Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_{14}\text{O}_8$
Molmasse	1189.72
Temperatur	150(2) K
Strahlung	MoK $\alpha$
Wellenlänge	0.71073 Å
Scanmodus	$\Omega$ -scans
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P1
Zelldimensionen	$a = 9.2791(19)$ Å $\alpha = 95.010(15)^\circ$ $b = 13.163(3)$ Å $\beta = 91.988(12)^\circ$ $c = 23.955(3)$ Å $\gamma = 108.68(2)^\circ$
Zellvolumen	2755.0(10) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Zelle Z	2
Berechnete Dichte	1.434 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.690 mm <sup>-1</sup>
Kristallgröße	0.30 x 0.21 x 0.18 mm
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.51 bis 32.06°
Anzahl der gemessenen Reflexe	37050
Unabhängige Reflexe	16907 ( $R_{\text{int}} = 0.0687$ )
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.83148 und 0.76958
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen $F^2$
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)
Daten / Restraints / Parameter	16907 / 0 / 709
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.1128$ , $wR_2 = 0.2784$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1606$ , $wR_2 = 0.3015$
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0922P)^2 + 16.3988P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GooF (alle Daten)	1.124
Größtes Maximum und Minimum	1.679 und -0.924 eÅ <sup>-3</sup>

Verfeinerung nach  $F^2$  mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte  $wR_2$  und alle GooF's basieren auf  $F^2$ . Die konventionellen R-Werte  $R_1$  basieren auf  $F$ , wobei  $F$  für negative  $F^2$  gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von  $R(\text{obs})$  etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf  $F^2$  bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf  $F$  basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Beim Übergang von der HT-Phase in die LT-Phase tritt mehrfache Verzwilligung ein. Der Datensatz ist entsprechend mit systematischen Fehlern behaftet. Die Struktur ist so nicht publizierbar. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert ( $\text{CH}_3$ -Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$\text{GooF} = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

$n$  = Zahl der Reflexe;  $p$  = Zahl der verfeinerten Parameter

**Tabelle 8.17.2**

**Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{EtCN}$  (10).**

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	5829(1)	3509(1)	8241(1)	22(1)
Fe(2)	9179(1)	6044(1)	6741(1)	24(1)
N(1)	3651(5)	3016(4)	7829(2)	30(1)
N(2)	4734(5)	3674(4)	8883(2)	25(1)
N(3)	7599(5)	3698(4)	8839(2)	26(1)
N(4)	5281(5)	2035(4)	8381(2)	27(1)
N(5)	6369(5)	5064(4)	8047(2)	24(1)
N(6)	7095(5)	3361(4)	7576(2)	24(1)
N(7)	8581(5)	4385(4)	6942(2)	26(1)
N(8)	7683(6)	6181(4)	7406(2)	29(1)
N(9)	7521(6)	6156(4)	6054(2)	32(1)
N(10)	9956(5)	7718(4)	6638(2)	27(1)
N(11)	11657(6)	6584(4)	7096(2)	30(1)
N(12)	10424(6)	6034(4)	6001(2)	28(1)
C(1)	2608(7)	3313(6)	8227(3)	37(1)
C(2)	3205(6)	3378(5)	8829(3)	29(1)
C(3)	2334(7)	3202(5)	9299(3)	36(1)
C(4)	3097(8)	3340(5)	9828(3)	41(2)
C(5)	4698(8)	3651(5)	9878(3)	35(1)
C(6)	5482(7)	3833(5)	9398(2)	28(1)
C(7)	7189(7)	4212(5)	9363(3)	33(1)
C(8)	7632(7)	2595(5)	8922(3)	34(1)
C(9)	6087(7)	1759(5)	8785(3)	32(1)
C(10)	5520(9)	779(6)	9009(3)	50(2)
C(11)	4096(9)	74(6)	8805(4)	55(2)
C(12)	3285(8)	353(5)	8373(4)	50(2)
C(13)	3898(7)	1346(5)	8169(3)	36(1)
C(14)	3213(8)	1816(5)	7710(3)	41(2)
C(15)	3527(8)	3482(6)	7284(3)	42(2)
C(16)	9163(6)	4385(5)	8707(3)	36(1)
C(17)	7245(6)	5201(4)	7603(2)	25(1)
C(18)	6175(6)	6072(5)	8154(2)	24(1)
C(19)	5354(6)	6451(5)	8546(2)	26(1)
C(20)	5337(7)	7496(5)	8541(3)	33(1)
C(21)	6130(7)	8169(5)	8150(3)	36(1)
C(22)	6954(7)	7817(5)	7751(3)	31(1)
C(23)	6997(6)	6757(4)	7755(2)	25(1)
C(24)	7642(6)	4310(4)	7357(2)	24(1)
C(25)	7795(6)	2726(4)	7278(2)	24(1)
C(26)	7828(7)	1679(4)	7328(3)	30(1)
C(27)	8753(8)	1283(5)	6993(3)	36(1)
C(28)	9652(7)	1903(5)	6600(3)	34(1)
C(29)	9652(7)	2945(5)	6545(2)	34(1)
C(30)	8738(6)	3368(4)	6881(2)	24(1)
C(31)	7611(8)	7303(5)	6072(3)	36(1)
C(32)	9209(8)	8052(5)	6240(3)	33(1)
C(33)	9876(10)	9043(6)	6023(4)	52(2)
C(34)	11344(11)	9672(6)	6231(4)	60(2)
C(35)	12131(8)	9304(5)	6635(4)	50(2)
C(36)	11403(7)	8301(5)	6826(3)	37(1)
C(37)	12109(8)	7778(6)	7244(3)	41(2)
C(38)	12583(7)	6311(6)	6651(3)	37(1)
C(39)	11952(7)	6384(4)	6063(3)	30(1)
C(40)	12839(8)	6769(5)	5625(3)	40(2)
C(41)	12143(9)	6819(6)	5116(3)	45(2)
C(42)	10539(9)	6507(6)	5055(3)	42(2)
C(43)	9714(7)	6117(5)	5509(2)	31(1)
C(44)	8007(7)	5763(5)	5512(3)	36(1)
C(45)	5914(7)	5453(6)	6124(4)	47(2)
C(46)	11865(9)	6048(7)	7605(3)	46(2)
Cl(1)	1479(2)	7239(1)	9342(1)	41(1)

---

O(1)	2522(10)	8154(5)	9657(3)	93(3)
O(2)	149(8)	6845(7)	9647(3)	92(3)
O(3)	1146(9)	7530(6)	8804(3)	76(2)
O(4)	2138(7)	6403(5)	9265(3)	61(2)
C1(2)	3292(2)	2574(1)	5632(1)	33(1)
O(5)	1960(7)	1772(5)	5358(3)	67(2)
O(6)	3903(8)	2115(5)	6076(2)	61(2)
O(7)	4403(7)	2927(6)	5223(3)	65(2)
O(8)	2889(5)	3462(4)	5870(2)	44(1)
N(13)	5658(9)	8919(6)	6478(4)	70(2)
C(47)	7066(14)	10414(8)	5359(4)	79(3)
C(48)	6038(12)	10507(8)	5842(4)	73(3)
C(49)	5827(9)	9609(7)	6206(4)	60(2)
N(14)	9588(9)	845(7)	8487(4)	70(2)
C(50)	8246(12)	-681(9)	9587(4)	75(3)
C(51)	9298(12)	-698(9)	9118(4)	70(3)
C(52)	9466(9)	161(8)	8754(4)	57(2)

---

**Tabelle 8.17.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für  $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)_2(\text{BiBzIm})\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{EtCN}$  (10).**

Fe(1)–N(4)	1.904(5)	C(8)–C(9)	1.506(9)
Fe(1)–N(2)	1.908(4)	C(9)–C(10)	1.391(9)
Fe(1)–N(6)	2.044(4)	C(10)–C(11)	1.392(12)
Fe(1)–N(5)	2.045(5)	C(11)–C(12)	1.400(12)
Fe(1)–N(3)	2.079(5)	C(12)–C(13)	1.388(9)
Fe(1)–N(1)	2.095(5)	C(13)–C(14)	1.521(10)
Fe(2)–N(10)	2.127(5)	C(17)–C(24)	1.425(7)
Fe(2)–N(12)	2.151(5)	C(18)–C(19)	1.384(7)
Fe(2)–N(7)	2.174(5)	C(18)–C(23)	1.439(7)
Fe(2)–N(8)	2.182(5)	C(19)–C(20)	1.382(8)
Fe(2)–N(9)	2.260(5)	C(20)–C(21)	1.407(9)
Fe(2)–N(11)	2.286(5)	C(21)–C(22)	1.384(8)
N(1)–C(14)	1.497(8)	C(22)–C(23)	1.409(8)
N(1)–C(1)	1.496(8)	C(25)–C(26)	1.404(8)
N(1)–C(15)	1.508(8)	C(25)–C(30)	1.453(7)
N(2)–C(2)	1.344(7)	C(26)–C(27)	1.383(8)
N(2)–C(6)	1.359(7)	C(27)–C(28)	1.415(9)
N(3)–C(8)	1.492(8)	C(28)–C(29)	1.388(9)
N(3)–C(7)	1.493(8)	C(29)–C(30)	1.397(8)
N(3)–C(16)	1.505(7)	C(31)–C(32)	1.512(10)
N(4)–C(9)	1.347(8)	C(32)–C(33)	1.406(9)
N(4)–C(13)	1.362(8)	C(33)–C(34)	1.395(13)
N(5)–C(17)	1.351(6)	C(34)–C(35)	1.403(13)
N(5)–C(18)	1.399(7)	C(35)–C(36)	1.401(9)
N(6)–C(24)	1.348(7)	C(36)–C(37)	1.506(10)
N(6)–C(25)	1.379(7)	C(38)–C(39)	1.529(9)
N(7)–C(24)	1.335(7)	C(39)–C(40)	1.385(8)
N(7)–C(30)	1.388(7)	C(40)–C(41)	1.378(11)
N(8)–C(17)	1.354(7)	C(41)–C(42)	1.410(11)
N(8)–C(23)	1.383(7)	C(42)–C(43)	1.392(9)
N(9)–C(31)	1.482(8)	C(43)–C(44)	1.502(9)
N(9)–C(44)	1.494(8)	Cl(1)–O(1)	1.414(7)
N(9)–C(45)	1.506(8)	Cl(1)–O(4)	1.422(6)
N(10)–C(32)	1.344(8)	Cl(1)–O(3)	1.428(6)
N(10)–C(36)	1.354(8)	Cl(1)–O(2)	1.429(6)
N(11)–C(38)	1.482(8)	Cl(2)–O(8)	1.417(5)
N(11)–C(46)	1.498(8)	Cl(2)–O(5)	1.435(6)
N(11)–C(37)	1.497(9)	Cl(2)–O(7)	1.442(5)
N(12)–C(39)	1.341(8)	Cl(2)–O(6)	1.451(5)
N(12)–C(43)	1.359(8)	N(13)–C(49)	1.137(12)
C(1)–C(2)	1.512(9)	C(47)–C(48)	1.547(15)
C(2)–C(3)	1.402(8)	C(48)–C(49)	1.497(14)
C(3)–C(4)	1.398(10)	N(14)–C(52)	1.129(11)
C(4)–C(5)	1.407(10)	C(50)–C(51)	1.516(15)
C(5)–C(6)	1.381(8)	C(51)–C(52)	1.460(14)
C(6)–C(7)	1.508(8)		
N(4)–Fe(1)–N(2)	85.13(19)	N(10)–Fe(2)–N(8)	95.10(18)
N(4)–Fe(1)–N(6)	95.33(18)	N(12)–Fe(2)–N(8)	170.04(18)
N(2)–Fe(1)–N(6)	177.3(2)	N(7)–Fe(2)–N(8)	83.31(17)
N(4)–Fe(1)–N(5)	176.9(2)	N(10)–Fe(2)–N(9)	77.72(19)
N(2)–Fe(1)–N(5)	96.69(18)	N(12)–Fe(2)–N(9)	77.29(18)
N(6)–Fe(1)–N(5)	82.96(17)	N(7)–Fe(2)–N(9)	109.42(19)
N(4)–Fe(1)–N(3)	83.3(2)	N(8)–Fe(2)–N(9)	93.40(19)
N(2)–Fe(1)–N(3)	83.38(19)	N(10)–Fe(2)–N(11)	77.17(19)
N(6)–Fe(1)–N(3)	94.06(18)	N(12)–Fe(2)–N(11)	76.99(19)
N(5)–Fe(1)–N(3)	99.39(19)	N(7)–Fe(2)–N(11)	96.69(18)
N(4)–Fe(1)–N(1)	83.5(2)	N(8)–Fe(2)–N(11)	110.25(19)
N(2)–Fe(1)–N(1)	82.7(2)	N(9)–Fe(2)–N(11)	146.72(18)
N(6)–Fe(1)–N(1)	99.92(19)	C(14)–N(1)–C(1)	110.6(5)
N(5)–Fe(1)–N(1)	94.27(19)	C(14)–N(1)–C(15)	108.4(5)
N(3)–Fe(1)–N(1)	161.54(19)	C(1)–N(1)–C(15)	109.0(5)
N(10)–Fe(2)–N(12)	79.61(18)	C(14)–N(1)–Fe(1)	105.4(4)
N(10)–Fe(2)–N(7)	172.7(2)	C(1)–N(1)–Fe(1)	107.4(4)
N(12)–Fe(2)–N(7)	102.97(17)	C(15)–N(1)–Fe(1)	115.9(4)

C(2)-N(2)-C(6)	120.9(5)	N(5)-C(17)-N(8)	118.0(5)
C(2)-N(2)-Fe(1)	119.3(4)	N(5)-C(17)-C(24)	118.9(5)
C(6)-N(2)-Fe(1)	117.8(4)	N(8)-C(17)-C(24)	123.1(5)
C(8)-N(3)-C(7)	110.5(5)	C(19)-C(18)-N(5)	131.5(5)
C(8)-N(3)-C(16)	109.0(5)	C(19)-C(18)-C(23)	120.6(5)
C(7)-N(3)-C(16)	107.9(5)	N(5)-C(18)-C(23)	107.8(4)
C(8)-N(3)-Fe(1)	106.8(4)	C(20)-C(19)-C(18)	118.5(5)
C(7)-N(3)-Fe(1)	105.9(3)	C(19)-C(20)-C(21)	121.3(5)
C(16)-N(3)-Fe(1)	116.7(4)	C(22)-C(21)-C(20)	121.8(6)
C(9)-N(4)-C(13)	120.7(5)	C(21)-C(22)-C(23)	117.6(6)
C(9)-N(4)-Fe(1)	118.9(4)	N(8)-C(23)-C(22)	130.7(5)
C(13)-N(4)-Fe(1)	118.7(4)	N(8)-C(23)-C(18)	109.1(5)
C(17)-N(5)-C(18)	102.6(4)	C(22)-C(23)-C(18)	120.2(5)
C(17)-N(5)-Fe(1)	109.8(4)	N(7)-C(24)-N(6)	118.9(5)
C(18)-N(5)-Fe(1)	147.5(4)	N(7)-C(24)-C(17)	123.1(5)
C(24)-N(6)-C(25)	102.5(4)	N(6)-C(24)-C(17)	117.9(5)
C(24)-N(6)-Fe(1)	110.4(3)	N(6)-C(25)-C(26)	132.3(5)
C(25)-N(6)-Fe(1)	146.5(4)	N(6)-C(25)-C(30)	108.2(5)
C(24)-N(7)-C(30)	102.5(4)	C(26)-C(25)-C(30)	119.3(5)
C(24)-N(7)-Fe(2)	105.6(3)	C(27)-C(26)-C(25)	119.0(5)
C(30)-N(7)-Fe(2)	151.7(4)	C(26)-C(27)-C(28)	121.6(5)
C(17)-N(8)-C(23)	102.5(4)	C(29)-C(28)-C(27)	120.8(5)
C(17)-N(8)-Fe(2)	104.7(3)	C(28)-C(29)-C(30)	118.8(6)
C(23)-N(8)-Fe(2)	152.7(4)	N(7)-C(30)-C(29)	131.5(5)
C(31)-N(9)-C(44)	111.9(5)	N(7)-C(30)-C(25)	107.9(4)
C(31)-N(9)-C(45)	110.6(5)	C(29)-C(30)-C(25)	120.5(5)
C(44)-N(9)-C(45)	107.8(5)	N(9)-C(31)-C(32)	111.6(5)
C(31)-N(9)-Fe(2)	107.2(4)	N(10)-C(32)-C(33)	121.2(7)
C(44)-N(9)-Fe(2)	107.0(3)	N(10)-C(32)-C(31)	114.5(5)
C(45)-N(9)-Fe(2)	112.2(4)	C(33)-C(32)-C(31)	124.2(6)
C(32)-N(10)-C(36)	121.1(5)	C(34)-C(33)-C(32)	118.2(7)
C(32)-N(10)-Fe(2)	117.1(4)	C(33)-C(34)-C(35)	120.2(7)
C(36)-N(10)-Fe(2)	118.0(4)	C(34)-C(35)-C(36)	118.5(7)
C(38)-N(11)-C(46)	108.9(5)	N(10)-C(36)-C(35)	120.7(7)
C(38)-N(11)-C(37)	111.3(5)	N(10)-C(36)-C(37)	114.4(5)
C(46)-N(11)-C(37)	109.9(5)	C(35)-C(36)-C(37)	125.0(7)
C(38)-N(11)-Fe(2)	107.8(4)	N(11)-C(37)-C(36)	111.5(5)
C(46)-N(11)-Fe(2)	112.8(4)	N(11)-C(38)-C(39)	112.1(5)
C(37)-N(11)-Fe(2)	106.2(4)	N(12)-C(39)-C(40)	121.7(6)
C(39)-N(12)-C(43)	119.7(5)	N(12)-C(39)-C(38)	113.7(5)
C(39)-N(12)-Fe(2)	118.0(4)	C(40)-C(39)-C(38)	124.6(6)
C(43)-N(12)-Fe(2)	116.5(4)	C(41)-C(40)-C(39)	119.6(6)
N(1)-C(1)-C(2)	110.7(5)	C(40)-C(41)-C(42)	119.2(6)
N(2)-C(2)-C(3)	121.0(6)	C(43)-C(42)-C(41)	118.3(6)
N(2)-C(2)-C(1)	112.4(5)	N(12)-C(43)-C(42)	121.4(6)
C(3)-C(2)-C(1)	126.5(6)	N(12)-C(43)-C(44)	114.0(5)
C(4)-C(3)-C(2)	118.3(6)	C(42)-C(43)-C(44)	124.7(6)
C(3)-C(4)-C(5)	120.0(5)	N(9)-C(44)-C(43)	110.9(5)
C(6)-C(5)-C(4)	118.5(6)	O(1)-Cl(1)-O(4)	110.0(5)
N(2)-C(6)-C(5)	121.3(6)	O(1)-Cl(1)-O(3)	108.6(4)
N(2)-C(6)-C(7)	111.9(5)	O(4)-Cl(1)-O(3)	108.6(4)
C(5)-C(6)-C(7)	126.8(6)	O(1)-Cl(1)-O(2)	109.3(5)
N(3)-C(7)-C(6)	110.1(5)	O(4)-Cl(1)-O(2)	107.7(4)
N(3)-C(8)-C(9)	111.5(5)	O(3)-Cl(1)-O(2)	112.7(5)
N(4)-C(9)-C(10)	121.3(7)	O(8)-Cl(2)-O(5)	109.3(4)
N(4)-C(9)-C(8)	111.8(5)	O(8)-Cl(2)-O(7)	109.7(4)
C(10)-C(9)-C(8)	126.8(6)	O(5)-Cl(2)-O(7)	108.9(4)
C(11)-C(10)-C(9)	118.7(7)	O(8)-Cl(2)-O(6)	109.1(3)
C(10)-C(11)-C(12)	119.6(6)	O(5)-Cl(2)-O(6)	109.2(4)
C(13)-C(12)-C(11)	119.2(7)	O(7)-Cl(2)-O(6)	110.6(4)
N(4)-C(13)-C(12)	120.4(7)	C(49)-C(48)-C(47)	111.4(7)
N(4)-C(13)-C(14)	111.6(5)	N(13)-C(49)-C(48)	179.2(10)
C(12)-C(13)-C(14)	128.0(6)	C(52)-C(51)-C(50)	113.9(8)
N(1)-C(14)-C(13)	110.7(5)	N(14)-C(52)-C(51)	177.8(11)



**Tabelle 8.17.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für**  
**[{Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(BiBzIm)}](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2 EtCN (10).**

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Fe(1)	20(1)	23(1)	24(1)	4(1)	6(1)	7(1)
Fe(2)	21(1)	25(1)	27(1)	7(1)	7(1)	9(1)
N(1)	23(2)	31(3)	35(3)	-2(2)	1(2)	9(2)
N(2)	21(2)	23(2)	33(2)	7(2)	8(2)	10(2)
N(3)	19(2)	26(2)	35(2)	5(2)	5(2)	8(2)
N(4)	19(2)	32(2)	30(2)	4(2)	11(2)	10(2)
N(5)	24(2)	27(2)	23(2)	0(2)	7(2)	10(2)
N(6)	25(2)	19(2)	28(2)	2(2)	4(2)	8(2)
N(7)	28(2)	29(2)	26(2)	7(2)	11(2)	14(2)
N(8)	29(2)	29(2)	33(3)	8(2)	13(2)	13(2)
N(9)	28(2)	33(3)	35(3)	3(2)	5(2)	13(2)
N(10)	27(2)	20(2)	37(3)	2(2)	10(2)	10(2)
N(11)	25(2)	33(3)	35(3)	3(2)	1(2)	10(2)
N(12)	30(2)	23(2)	29(2)	8(2)	8(2)	7(2)
C(1)	22(3)	41(4)	48(4)	10(3)	2(2)	12(2)
C(2)	22(3)	27(3)	38(3)	8(2)	11(2)	6(2)
C(3)	32(3)	22(3)	56(4)	10(3)	21(3)	11(2)
C(4)	53(4)	34(3)	42(4)	12(3)	30(3)	19(3)
C(5)	49(4)	33(3)	30(3)	5(2)	13(3)	20(3)
C(6)	30(3)	26(3)	28(3)	4(2)	7(2)	10(2)
C(7)	35(3)	33(3)	32(3)	2(2)	4(2)	13(3)
C(8)	36(3)	37(3)	37(3)	9(3)	6(2)	21(3)
C(9)	34(3)	35(3)	35(3)	9(2)	15(2)	18(3)
C(10)	59(5)	48(4)	61(5)	25(4)	28(4)	33(4)
C(11)	48(4)	26(3)	100(7)	24(4)	33(4)	16(3)
C(12)	33(3)	21(3)	92(6)	0(3)	23(4)	4(3)
C(13)	25(3)	28(3)	53(4)	-2(3)	11(3)	7(2)
C(14)	30(3)	34(3)	52(4)	-10(3)	-2(3)	4(3)
C(15)	35(3)	58(4)	32(3)	8(3)	-3(3)	11(3)
C(16)	19(3)	41(4)	44(3)	6(3)	5(2)	5(2)
C(17)	25(3)	29(3)	28(3)	7(2)	11(2)	15(2)
C(18)	19(2)	31(3)	23(2)	2(2)	4(2)	10(2)
C(19)	18(2)	31(3)	29(3)	-1(2)	4(2)	11(2)
C(20)	30(3)	36(3)	37(3)	-5(2)	6(2)	17(2)
C(21)	36(3)	27(3)	46(4)	-3(3)	3(3)	15(3)
C(22)	29(3)	28(3)	43(3)	5(2)	9(2)	18(2)
C(23)	19(2)	26(3)	29(3)	3(2)	4(2)	6(2)
C(24)	27(3)	24(3)	23(2)	4(2)	6(2)	9(2)
C(25)	21(2)	26(3)	26(3)	-1(2)	4(2)	11(2)
C(26)	32(3)	19(2)	39(3)	3(2)	7(2)	10(2)
C(27)	41(3)	27(3)	45(4)	0(3)	2(3)	18(3)
C(28)	29(3)	34(3)	38(3)	-9(2)	0(2)	15(2)
C(29)	29(3)	44(4)	27(3)	-4(2)	5(2)	13(3)
C(30)	21(2)	25(3)	24(2)	0(2)	3(2)	7(2)
C(31)	43(4)	37(3)	37(3)	5(3)	1(3)	27(3)
C(32)	44(3)	24(3)	39(3)	8(2)	15(3)	20(3)
C(33)	72(5)	37(4)	65(5)	24(3)	26(4)	34(4)
C(34)	68(6)	28(4)	88(6)	20(4)	35(5)	15(4)
C(35)	37(4)	19(3)	89(6)	3(3)	21(4)	3(3)
C(36)	30(3)	26(3)	56(4)	-2(3)	13(3)	12(2)
C(37)	29(3)	37(4)	53(4)	-2(3)	0(3)	8(3)
C(38)	17(3)	44(4)	48(4)	0(3)	3(2)	8(2)
C(39)	28(3)	17(2)	47(3)	6(2)	11(2)	7(2)
C(40)	39(3)	18(3)	68(5)	6(3)	28(3)	14(2)
C(41)	59(5)	40(4)	45(4)	14(3)	35(3)	23(3)
C(42)	69(5)	39(4)	33(3)	8(3)	18(3)	35(3)
C(43)	44(3)	23(3)	32(3)	3(2)	8(2)	19(2)
C(44)	36(3)	39(3)	36(3)	0(3)	-2(3)	18(3)
C(45)	22(3)	48(4)	71(5)	9(4)	0(3)	10(3)
C(46)	47(4)	56(4)	39(4)	9(3)	-6(3)	20(3)
Cl(1)	41(1)	38(1)	43(1)	8(1)	8(1)	11(1)
O(1)	128(7)	54(4)	53(4)	1(3)	3(4)	-30(4)

---

O(2)	49(4)	107(6)	108(6)	0(5)	47(4)	9(4)
O(3)	101(5)	94(5)	47(3)	8(3)	-8(3)	52(4)
O(4)	47(3)	58(4)	83(4)	22(3)	15(3)	20(3)
C1(2)	32(1)	35(1)	34(1)	6(1)	8(1)	13(1)
O(5)	59(4)	58(4)	60(4)	-3(3)	-6(3)	-10(3)
O(6)	82(4)	59(4)	58(3)	11(3)	-4(3)	46(3)
O(7)	42(3)	94(5)	58(3)	12(3)	28(3)	17(3)
O(8)	36(2)	39(3)	60(3)	10(2)	8(2)	16(2)
N(13)	48(4)	41(4)	117(7)	-4(4)	10(4)	12(3)
C(47)	116(9)	58(6)	75(6)	-2(5)	-19(6)	51(6)
C(48)	81(7)	59(5)	94(7)	-13(5)	-31(5)	52(5)
C(49)	37(4)	46(5)	96(7)	-22(4)	-12(4)	23(3)
N(14)	52(5)	75(6)	88(6)	14(5)	7(4)	24(4)
C(50)	77(7)	68(6)	75(6)	18(5)	-19(5)	15(5)
C(51)	70(6)	76(6)	68(6)	-5(5)	-23(5)	37(5)
C(52)	36(4)	69(6)	62(5)	1(4)	-10(3)	17(4)

---

Tabelle 8.17.5

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{EtCN}$  (10).**

	x	y	z	U (eq)
H(1A)	1580	2768	8167	44
H(1B)	2519	4019	8151	44
H(3)	1253	2993	9260	43
H(4)	2534	3224	10154	49
H(5)	5228	3734	10235	42
H(7A)	7569	5006	9364	40
H(7B)	7677	4022	9694	40
H(8A)	7968	2580	9317	41
H(8B)	8379	2421	8678	41
H(10)	6093	594	9297	60
H(11)	3676	-593	8958	66
H(12)	2327	-132	8221	60
H(14A)	3578	1634	7344	50
H(14B)	2088	1495	7688	50
H(15A)	4214	3296	7022	63
H(15B)	3811	4268	7354	63
H(15C)	2476	3185	7120	63
H(16A)	9905	4400	9012	54
H(16B)	9162	5120	8669	54
H(16C)	9441	4082	8354	54
H(19)	4815	6002	8811	31
H(20)	4777	7765	8807	40
H(21)	6100	8885	8161	43
H(22)	7472	8272	7484	37
H(26)	7225	1249	7587	36
H(27)	8786	577	7028	43
H(28)	10262	1604	6371	40
H(29)	10263	3362	6283	40
H(31A)	6903	7447	6344	43
H(31B)	7287	7447	5697	43
H(33)	9341	9277	5743	63
H(34)	11812	10352	6097	72
H(35)	13133	9725	6777	60
H(37A)	13233	8094	7255	49
H(37B)	11781	7926	7623	49
H(38A)	12605	5569	6677	45
H(38B)	13643	6809	6712	45
H(40)	13919	6998	5676	48
H(41)	12737	7061	4809	54
H(42)	10034	6561	4713	50
H(44A)	7589	6048	5198	43
H(44B)	7593	4966	5456	43
H(45A)	5584	5674	6485	71
H(45B)	5878	4699	6112	71
H(45C)	5236	5527	5819	71
H(46A)	11482	5263	7513	70
H(46B)	11298	6254	7908	70
H(46C)	12950	6275	7726	70
H(47A)	8096	10507	5515	118
H(47B)	7110	10974	5110	118
H(47C)	6644	9702	5145	118
H(48A)	6503	11207	6073	88
H(48B)	5030	10490	5682	88
H(50A)	8553	43	9789	112
H(50B)	8311	-1202	9847	112
H(50C)	7195	-873	9427	112
H(51A)	10316	-637	9286	84
H(51B)	8899	-1402	8887	84

**Tabelle 8.17.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{EtCN}$  (10).**

Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_{14}\text{O}_8$	
Molmasse	1189.72	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1	
Zelldimensionen	$a = 9.5024(8)$ Å	$\alpha = 77.310(10)^\circ$
	$b = 12.8663(12)$ Å	$\beta = 73.106(9)^\circ$
	$c = 12.9723(11)$ Å	$\gamma = 69.059(10)^\circ$
Zellvolumen	$1405.4(2)$ Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	1	
Berechnete Dichte	1.406 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.676 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.48 x 0.36 x 0.16 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	3.31 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	22100	
Unabhängige Reflexe	5583 (Rint = 0.0828)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.89814 und 0.75534	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	5583 / 250 / 373	
Endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1100	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0734, wR2 = 0.1192	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0680P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.910	
Größtes Maximum und Minimum	0.400 und -0.226 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Mehrfach verzwilligter Kristall! Für die Berechnungen wurden nur die Intensitäten der Hauptkomponente verwendet. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

**Tabelle 8.17.7**

**Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{EtCN}$  (10).**

$U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe(1)	7620(1)	1492(1)	6254(1)	53(1)
N(1)	5606(4)	798(3)	6810(3)	89(1)
N(2)	5652(3)	2946(2)	6150(2)	58(1)
N(3)	8515(3)	2871(2)	6288(2)	70(1)
N(4)	6789(3)	1757(2)	7906(2)	68(1)
N(5)	8301(3)	1067(2)	4641(2)	59(1)
N(6)	10273(3)	-170(2)	3606(2)	65(1)
C(1)	4251(5)	1674(4)	6466(4)	100(1)
C(2)	4257(4)	2820(3)	6481(3)	77(1)
C(3)	2950(5)	3712(5)	6798(3)	108(2)
C(4)	3137(7)	4717(5)	6778(4)	122(2)
C(5)	4587(7)	4839(3)	6484(3)	107(2)
C(6)	5837(5)	3922(2)	6169(3)	72(1)
C(7)	7481(6)	3918(3)	5831(3)	91(1)
C(8)	8432(6)	2890(3)	7446(3)	89(1)
C(9)	7088(5)	2573(3)	8186(3)	80(1)
C(10)	6225(7)	3077(5)	9094(4)	121(2)
C(11)	5038(8)	2706(6)	9707(4)	139(2)
C(12)	4664(6)	1870(6)	9434(4)	131(2)
C(13)	5590(5)	1404(4)	8483(3)	94(1)
C(14)	5323(7)	556(5)	8002(4)	121(2)
C(15)	5941(8)	-248(4)	6341(5)	141(2)
C(16)	10139(6)	2700(5)	5643(4)	112(2)
C(17)	9636(3)	233(2)	4552(2)	61(1)
C(18)	8000(3)	1233(2)	3631(2)	53(1)
C(19)	6740(4)	1957(2)	3222(3)	61(1)
C(20)	6720(4)	1894(3)	2188(3)	71(1)
C(21)	7914(5)	1129(3)	1564(3)	80(1)
C(22)	9173(4)	407(3)	1947(3)	74(1)
C(23)	9211(4)	463(2)	2986(2)	59(1)
Cl(1)	7846(2)	6300(1)	7335(1)	82(1)
O(1)	7162(5)	6695(4)	6426(3)	117(2)
O(2)	9295(4)	5528(4)	7025(5)	158(2)
O(3)	6865(7)	5751(3)	8112(4)	165(2)
O(4)	7806(8)	7229(5)	7725(7)	174(3)
Cl(2)	8350(3)	6398(18)	7278(17)	217(15)
O(5)	9680(3)	6710(2)	6851(19)	119(7)
O(6)	7240(4)	7300(2)	7840(3)	119(7)
O(7)	8600(4)	5433(19)	8027(19)	119(7)
O(8)	7770(4)	6270(3)	6470(2)	119(7)
N(7)	934(8)	2002(7)	9138(5)	173(2)
C(24)	-1521(12)	4150(8)	10523(7)	202(4)
C(25)	-203(10)	3255(8)	10691(7)	175(3)
C(26)	464(9)	2550(7)	9781(7)	143(2)

**Tabelle 8.17.8 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für  $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)_2(\text{BiBzIm})\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{EtCN}$  (10).**

Fe(1)-N(4)	2.116(3)	C(11)-C(12)	1.386(9)
Fe(1)-N(2)	2.133(2)	C(11)-H(11)	0.9300
Fe(1)-N(5)	2.135(2)	C(12)-C(13)	1.405(7)
Fe(1)-N(6)#1	2.139(2)	C(12)-H(12)	0.9300
Fe(1)-N(3)	2.238(3)	C(13)-C(14)	1.496(7)
Fe(1)-N(1)	2.262(3)	C(14)-H(14A)	0.9700
N(1)-C(14)	1.472(6)	C(14)-H(14B)	0.9700
N(1)-C(1)	1.484(5)	C(15)-H(15A)	0.9600
N(1)-C(15)	1.490(6)	C(15)-H(15B)	0.9600
N(2)-C(2)	1.327(4)	C(15)-H(15C)	0.9600
N(2)-C(6)	1.335(4)	C(16)-H(16A)	0.9600
N(3)-C(7)	1.474(4)	C(16)-H(16B)	0.9600
N(3)-C(8)	1.486(4)	C(16)-H(16C)	0.9600
N(3)-C(16)	1.489(6)	C(17)-C(17)#1	1.432(5)
N(4)-C(9)	1.326(5)	C(18)-C(19)	1.392(4)
N(4)-C(13)	1.337(5)	C(18)-C(23)	1.413(4)
N(5)-C(17)	1.331(3)	C(19)-C(20)	1.367(4)
N(5)-C(18)	1.377(3)	C(19)-H(19)	0.9300
N(6)-C(17)	1.328(4)	C(20)-C(21)	1.389(5)
N(6)-C(23)	1.387(3)	C(20)-H(20)	0.9300
N(6)-Fe(1)#1	2.139(2)	C(21)-C(22)	1.374(5)
C(1)-C(2)	1.481(6)	C(21)-H(21)	0.9300
C(1)-H(1A)	0.9700	C(22)-C(23)	1.377(4)
C(1)-H(1B)	0.9700	C(22)-H(22)	0.9300
C(2)-C(3)	1.387(5)	Cl(1)-O(4)	1.380(5)
C(3)-C(4)	1.360(8)	Cl(1)-O(2)	1.386(4)
C(3)-H(3)	0.9300	Cl(1)-O(3)	1.413(5)
C(4)-C(5)	1.375(8)	Cl(1)-O(1)	1.421(4)
C(4)-H(4)	0.9300	Cl(2)-O(8)	1.382(14)
C(5)-C(6)	1.378(5)	Cl(2)-O(5)	1.388(14)
C(5)-H(5)	0.9300	Cl(2)-O(7)	1.392(14)
C(6)-C(7)	1.494(6)	Cl(2)-O(6)	1.425(15)
C(7)-H(7A)	0.9700	N(7)-C(26)	1.099(8)
C(7)-H(7B)	0.9700	C(24)-C(25)	1.400(10)
C(8)-C(9)	1.485(6)	C(24)-H(24A)	0.9600
C(8)-H(8A)	0.9700	C(24)-H(24B)	0.9600
C(8)-H(8B)	0.9700	C(24)-H(24C)	0.9600
C(9)-C(10)	1.369(6)	C(25)-C(26)	1.498(10)
C(10)-C(11)	1.352(9)	C(25)-H(25A)	0.9700
C(10)-H(10)	0.9300	C(25)-H(25B)	0.9700
N(4)-Fe(1)-N(2)	79.71(9)	C(7)-N(3)-C(8)	111.4(3)
N(4)-Fe(1)-N(5)	172.52(12)	C(7)-N(3)-C(16)	109.7(3)
N(2)-Fe(1)-N(5)	101.19(8)	C(8)-N(3)-C(16)	109.8(3)
N(4)-Fe(1)-N(6)#1	98.00(9)	C(7)-N(3)-Fe(1)	106.5(2)
N(2)-Fe(1)-N(6)#1	172.80(11)	C(8)-N(3)-Fe(1)	106.7(2)
N(5)-Fe(1)-N(6)#1	81.97(8)	C(16)-N(3)-Fe(1)	112.6(3)
N(4)-Fe(1)-N(3)	77.95(12)	C(9)-N(4)-C(13)	121.4(4)
N(2)-Fe(1)-N(3)	77.74(10)	C(9)-N(4)-Fe(1)	116.8(3)
N(5)-Fe(1)-N(3)	109.52(11)	C(13)-N(4)-Fe(1)	117.3(3)
N(6)#1-Fe(1)-N(3)	95.13(11)	C(17)-N(5)-C(18)	102.7(2)
N(4)-Fe(1)-N(1)	77.37(13)	C(17)-N(5)-Fe(1)	107.76(17)
N(2)-Fe(1)-N(1)	76.42(12)	C(18)-N(5)-Fe(1)	149.49(17)
N(5)-Fe(1)-N(1)	95.56(12)	C(17)-N(6)-C(23)	102.8(2)
N(6)#1-Fe(1)-N(1)	109.88(12)	C(17)-N(6)-Fe(1)#1	108.19(16)
N(3)-Fe(1)-N(1)	146.89(12)	C(23)-N(6)-Fe(1)#1	148.98(19)
C(14)-N(1)-C(1)	111.2(4)	C(2)-C(1)-N(1)	112.0(3)
C(14)-N(1)-C(15)	109.7(4)	C(2)-C(1)-H(1A)	109.2
C(1)-N(1)-C(15)	109.6(4)	N(1)-C(1)-H(1A)	109.2
C(14)-N(1)-Fe(1)	106.3(3)	C(2)-C(1)-H(1B)	109.2
C(1)-N(1)-Fe(1)	107.7(2)	N(1)-C(1)-H(1B)	109.2
C(15)-N(1)-Fe(1)	112.4(3)	H(1A)-C(1)-H(1B)	107.9
C(2)-N(2)-C(6)	120.6(3)	N(2)-C(2)-C(3)	120.9(4)
C(2)-N(2)-Fe(1)	118.2(2)	N(2)-C(2)-C(1)	114.2(3)
C(6)-N(2)-Fe(1)	116.0(2)	C(3)-C(2)-C(1)	124.8(4)

C(4)-C(3)-C(2)	118.2(5)	N(3)-C(16)-H(16B)	109.5
C(4)-C(3)-H(3)	120.9	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
C(2)-C(3)-H(3)	120.9	N(3)-C(16)-H(16C)	109.5
C(3)-C(4)-C(5)	121.1(4)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
C(3)-C(4)-H(4)	119.5	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(5)-C(4)-H(4)	119.5	N(6)-C(17)-N(5)	117.9(2)
C(4)-C(5)-C(6)	117.8(5)	N(6)-C(17)-C(17)#1	120.6(3)
C(4)-C(5)-H(5)	121.1	N(5)-C(17)-C(17)#1	121.5(3)
C(6)-C(5)-H(5)	121.1	N(5)-C(18)-C(19)	130.9(3)
N(2)-C(6)-C(5)	121.3(4)	N(5)-C(18)-C(23)	108.6(2)
N(2)-C(6)-C(7)	114.5(3)	C(19)-C(18)-C(23)	120.3(3)
C(5)-C(6)-C(7)	124.2(4)	C(20)-C(19)-C(18)	117.9(3)
N(3)-C(7)-C(6)	111.3(3)	C(20)-C(19)-H(19)	121.0
N(3)-C(7)-H(7A)	109.4	C(18)-C(19)-H(19)	121.0
C(6)-C(7)-H(7A)	109.4	C(19)-C(20)-C(21)	121.2(3)
N(3)-C(7)-H(7B)	109.4	C(19)-C(20)-H(20)	119.4
C(6)-C(7)-H(7B)	109.4	C(21)-C(20)-H(20)	119.4
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.0	C(22)-C(21)-C(20)	122.0(3)
C(9)-C(8)-N(3)	112.0(3)	C(22)-C(21)-H(21)	119.0
C(9)-C(8)-H(8A)	109.2	C(20)-C(21)-H(21)	119.0
N(3)-C(8)-H(8A)	109.2	C(21)-C(22)-C(23)	117.4(3)
C(9)-C(8)-H(8B)	109.2	C(21)-C(22)-H(22)	121.3
N(3)-C(8)-H(8B)	109.2	C(23)-C(22)-H(22)	121.3
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.9	C(22)-C(23)-N(6)	131.0(3)
N(4)-C(9)-C(10)	122.2(5)	C(22)-C(23)-C(18)	121.1(3)
N(4)-C(9)-C(8)	114.9(3)	N(6)-C(23)-C(18)	107.9(2)
C(10)-C(9)-C(8)	122.9(5)	O(4)-Cl(1)-O(2)	116.4(4)
C(11)-C(10)-C(9)	117.1(6)	O(4)-Cl(1)-O(3)	109.5(4)
C(11)-C(10)-H(10)	121.4	O(2)-Cl(1)-O(3)	109.3(3)
C(9)-C(10)-H(10)	121.4	O(4)-Cl(1)-O(1)	107.4(3)
C(10)-C(11)-C(12)	122.6(5)	O(2)-Cl(1)-O(1)	108.6(3)
C(10)-C(11)-H(11)	118.7	O(3)-Cl(1)-O(1)	105.1(3)
C(12)-C(11)-H(11)	118.7	O(8)-Cl(2)-O(5)	111.5(13)
C(11)-C(12)-C(13)	116.9(6)	O(8)-Cl(2)-O(7)	111.2(13)
C(11)-C(12)-H(12)	121.5	O(5)-Cl(2)-O(7)	111.5(13)
C(13)-C(12)-H(12)	121.5	O(8)-Cl(2)-O(6)	108.6(13)
N(4)-C(13)-C(12)	119.6(5)	O(5)-Cl(2)-O(6)	105.7(13)
N(4)-C(13)-C(14)	114.7(4)	O(7)-Cl(2)-O(6)	108.1(13)
C(12)-C(13)-C(14)	125.6(5)	C(25)-C(24)-H(24A)	109.5
N(1)-C(14)-C(13)	111.8(4)	C(25)-C(24)-H(24B)	109.5
N(1)-C(14)-H(14A)	109.3	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5
C(13)-C(14)-H(14A)	109.3	C(25)-C(24)-H(24C)	109.5
N(1)-C(14)-H(14B)	109.3	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5
C(13)-C(14)-H(14B)	109.3	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	107.9	C(24)-C(25)-C(26)	111.9(7)
N(1)-C(15)-H(15A)	109.5	C(24)-C(25)-H(25A)	109.2
N(1)-C(15)-H(15B)	109.5	C(26)-C(25)-H(25A)	109.2
H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5	C(24)-C(25)-H(25B)	109.2
N(1)-C(15)-H(15C)	109.5	C(26)-C(25)-H(25B)	109.2
H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	107.9
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5	N(7)-C(26)-C(25)	177.4(9)
N(3)-C(16)-H(16A)	109.5		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1  $-x+2, -y, -z+1$

**Tabelle 8.17.9 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für**  
**[{Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(BiBzIm)}](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2 EtCN (10).**

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} ]$

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Fe(1)	43(1)	48(1)	56(1)	-15(1)	-11(1)	3(1)
N(1)	91(3)	85(2)	92(2)	2(2)	-16(2)	-42(2)
N(2)	52(2)	57(1)	54(1)	-16(1)	-16(1)	3(1)
N(3)	73(2)	74(2)	70(2)	-8(1)	-28(2)	-22(1)
N(4)	57(2)	72(2)	52(2)	-6(1)	-12(1)	6(1)
N(5)	49(1)	52(1)	62(1)	-16(1)	-20(1)	10(1)
N(6)	57(2)	63(1)	56(1)	-18(1)	-20(1)	15(1)
C(1)	70(3)	128(4)	110(3)	-3(3)	-30(3)	-40(2)
C(2)	46(2)	102(3)	67(2)	-13(2)	-17(2)	1(2)
C(3)	53(2)	157(4)	74(2)	-25(3)	-20(2)	22(2)
C(4)	108(4)	123(4)	80(3)	-36(3)	-39(3)	56(3)
C(5)	149(4)	61(2)	88(3)	-24(2)	-60(3)	29(2)
C(6)	93(3)	51(2)	61(2)	-11(1)	-39(2)	7(2)
C(7)	134(4)	62(2)	92(3)	8(2)	-56(3)	-37(2)
C(8)	110(3)	83(2)	89(3)	-17(2)	-57(3)	-20(2)
C(9)	81(3)	88(2)	55(2)	-23(2)	-36(2)	15(2)
C(10)	122(4)	147(4)	74(3)	-48(3)	-52(3)	26(3)
C(11)	101(4)	205(6)	62(3)	-40(3)	-30(3)	31(4)
C(12)	79(3)	203(6)	61(3)	14(3)	-12(2)	-8(3)
C(13)	64(3)	129(3)	53(2)	11(2)	-8(2)	-4(2)
C(14)	106(4)	131(4)	115(4)	29(3)	-17(3)	-57(3)
C(15)	174(6)	96(3)	182(6)	-10(3)	-41(5)	-81(4)
C(16)	90(4)	152(4)	114(4)	-5(3)	-21(3)	-70(3)
C(17)	55(2)	58(2)	56(2)	-17(1)	-23(2)	12(1)
C(18)	50(2)	47(1)	58(2)	-7(1)	-19(1)	-3(1)
C(19)	53(2)	47(1)	72(2)	-3(1)	-23(2)	1(1)
C(20)	63(2)	70(2)	72(2)	4(2)	-34(2)	-6(2)
C(21)	85(3)	86(2)	64(2)	-1(2)	-37(2)	-12(2)
C(22)	75(2)	73(2)	56(2)	-13(2)	-21(2)	5(2)
C(23)	55(2)	55(2)	57(2)	-8(1)	-20(2)	2(1)
Cl(1)	83(1)	70(1)	79(1)	-23(1)	-12(1)	-4(1)
O(1)	85(3)	144(4)	113(3)	-37(2)	-30(2)	-8(2)
O(2)	71(3)	129(4)	217(5)	-34(3)	-16(3)	27(2)
O(3)	183(6)	105(3)	134(4)	-10(2)	43(3)	-26(3)
O(4)	207(7)	117(3)	242(7)	-58(4)	-125(6)	-23(4)
N(7)	139(5)	248(8)	147(5)	-52(5)	-16(4)	-76(5)
C(24)	248(10)	197(8)	173(7)	-41(6)	-55(7)	-70(8)
C(25)	195(7)	191(6)	193(6)	-35(5)	-91(6)	-80(5)
C(26)	140(5)	184(6)	142(5)	-33(4)	-43(4)	-76(4)



Tabelle 8.17.10

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN (10)}$ .**

	x	y	z	U (eq)
H(1A)	4260	1595	5737	120
H(1B)	3306	1567	6948	120
H(3)	1970	3627	7018	129
H(4)	2271	5331	6966	147
H(5)	4719	5518	6498	128
H(7A)	7809	3999	5044	109
H(7B)	7557	4553	6075	109
H(8A)	9379	2373	7633	106
H(8B)	8350	3637	7544	106
H(10)	6446	3650	9282	145
H(11)	4448	3025	10336	166
H(12)	3839	1628	9862	157
H(14A)	6006	-184	8201	145
H(14B)	4264	550	8299	145
H(15A)	6790	-823	6588	212
H(15B)	6207	-102	5562	212
H(15C)	5040	-492	6570	212
H(16A)	10203	2624	4909	168
H(16B)	10813	2032	5959	168
H(16C)	10446	3334	5644	168
H(19)	5936	2467	3640	73
H(20)	5892	2373	1897	85
H(21)	7860	1104	866	96
H(22)	9968	-100	1521	89
H(24A)	-1303	4540	9804	303
H(24B)	-1803	4657	11046	303
H(24C)	-2361	3868	10605	303
H(25A)	-474	2791	11367	211
H(25B)	573	3548	10756	211

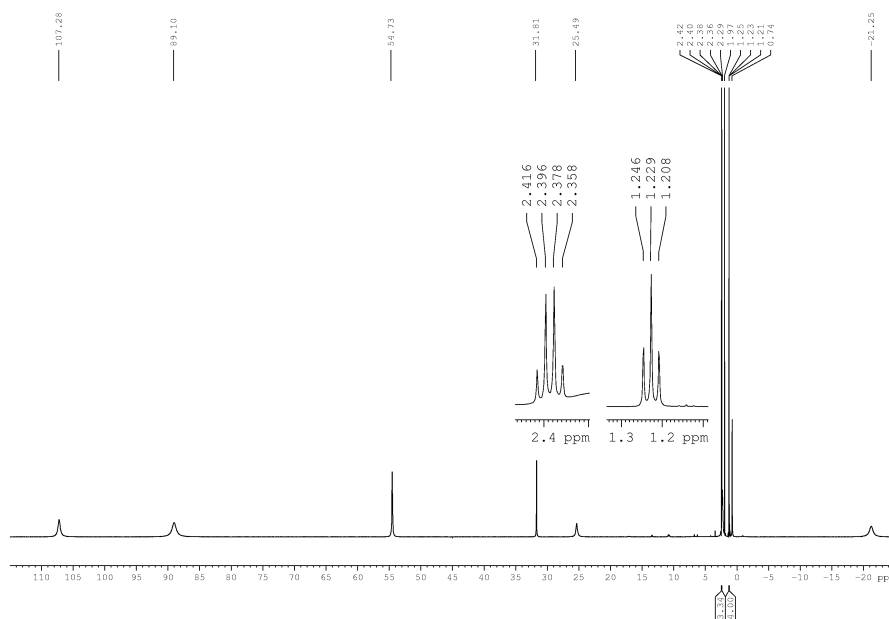


Abbildung 8.17.1: NMR-Spektrum für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (10)

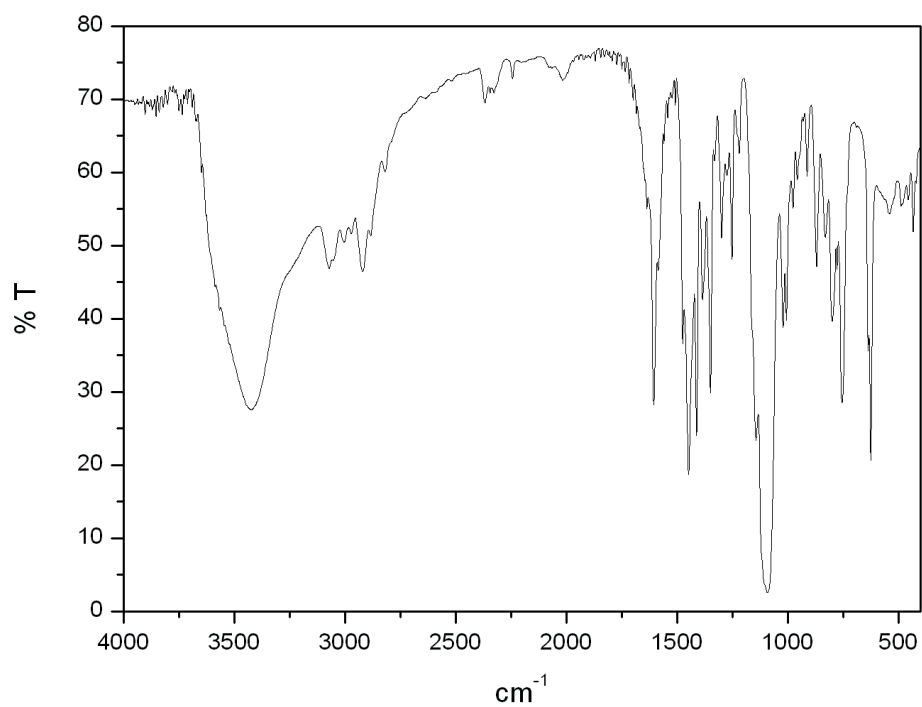


Abbildung 8.17.2: IR-Spektrum für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BiBzIm})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ EtCN}$  (10)

**8.18  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (11)****Tabelle 8.18.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (11).**

Summenformel	$\text{C}_{41.50}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_{10}\text{O}_{10.50}$	
Molmasse	1036.49	
Temperatur	150(2) K	
Strahlung	$\text{CuK}\alpha$	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Scanmodus	$\Omega$ -scans	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1	
Zelldimensionen	$a = 12.5683(9)$ Å	$\alpha = 104.668(5)^\circ$
	$b = 12.7404(8)$ Å	$\beta = 104.481(6)^\circ$
	$c = 15.4607(9)$ Å	$\gamma = 100.554(5)^\circ$
Zellvolumen	2237.2(3) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.539 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	6.898 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.38 x 0.36 x 0.17 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	4.03 bis 62.61°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	10848	
Unabhängige Reflexe	6226 (Rint = 0.0248)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.3868 und 0.1791	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	6226 / 94 / 645	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0320, wR2 = 0.0849	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0360, wR2 = 0.0884	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0608\text{P})^2 + 0.3885\text{P}]$ mit $\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.054	
Größtes Maximum und Minimum	0.372 und -0.340 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Das eingebaute Lösemittel (Aceton) sowie eines der beiden Perchlorate sind fehlgeordnet. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$\text{GooF} = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

**Tabelle 8.18.2**

**Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (11).**

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Fe(2)	6999(1)	3515(1)	2721(1)	21(1)
Fe(1)	7820(1)	2895(1)	-618(1)	21(1)
O(1)	8746(1)	3663(1)	870(1)	25(1)
O(2)	8358(1)	3904(1)	2253(1)	24(1)
N(1)	8130(2)	1169(2)	-802(1)	28(1)
N(2)	9299(2)	3038(2)	-1085(1)	22(1)
N(3)	7802(2)	4363(2)	-1188(1)	24(1)
N(4)	7040(2)	2079(2)	-2102(1)	26(1)
N(5)	6450(2)	2741(2)	-74(1)	24(1)
N(6)	6151(2)	2893(2)	1344(1)	23(1)
N(7)	7363(2)	2070(2)	2965(1)	30(1)
N(8)	7931(2)	4208(2)	3991(1)	24(1)
N(9)	6578(2)	5029(2)	2888(1)	25(1)
N(10)	5801(2)	3151(2)	3215(1)	27(1)
C(1)	9325(2)	1279(2)	-803(2)	30(1)
C(2)	9678(2)	2115(2)	-1278(2)	26(1)
C(3)	10311(2)	1959(2)	-1891(2)	30(1)
C(4)	10557(2)	2782(2)	-2305(2)	31(1)
C(5)	10142(2)	3724(2)	-2117(2)	28(1)
C(6)	9498(2)	3822(2)	-1506(2)	23(1)
C(7)	8952(2)	4772(2)	-1267(2)	25(1)
C(8)	6920(2)	3911(2)	-2137(2)	31(1)
C(9)	6948(2)	2745(2)	-2643(2)	28(1)
C(10)	6905(2)	2364(2)	-3580(2)	39(1)
C(11)	6986(2)	1280(3)	-3934(2)	46(1)
C(12)	7120(2)	604(2)	-3364(2)	39(1)
C(13)	7143(2)	1038(2)	-2438(2)	30(1)
C(14)	7305(2)	422(2)	-1728(2)	35(1)
C(15)	7977(3)	701(2)	-44(2)	42(1)
C(16)	7512(2)	5316(2)	-594(2)	34(1)
C(17)	8095(2)	3555(2)	1359(2)	23(1)
C(18)	6879(2)	3016(2)	866(2)	22(1)
C(19)	5283(2)	2403(2)	-228(2)	24(1)
C(20)	4379(2)	2069(2)	-1063(2)	31(1)
C(21)	3290(2)	1869(2)	-992(2)	31(1)
C(22)	3097(2)	1986(2)	-118(2)	30(1)
C(23)	3981(2)	2289(2)	710(2)	28(1)
C(24)	5091(2)	2505(2)	653(2)	24(1)
C(25)	8359(2)	2448(2)	3841(2)	35(1)
C(26)	8417(2)	3582(2)	4472(2)	29(1)
C(27)	8955(2)	4021(2)	5431(2)	35(1)
C(28)	8990(2)	5121(2)	5895(2)	35(1)
C(29)	8472(2)	5757(2)	5391(2)	31(1)
C(30)	7959(2)	5272(2)	4427(2)	25(1)
C(31)	7462(2)	5857(2)	3759(2)	29(1)
C(32)	5428(2)	4847(2)	3023(2)	32(1)
C(33)	5240(2)	3923(2)	3454(2)	30(1)
C(34)	4521(2)	3784(3)	3988(2)	39(1)
C(35)	4406(2)	2846(3)	4288(2)	45(1)
C(36)	5000(2)	2063(3)	4048(2)	42(1)
C(37)	5686(2)	2234(2)	3497(2)	33(1)
C(38)	6321(2)	1439(2)	3102(2)	42(1)
C(39)	7649(3)	1283(2)	2216(2)	39(1)
C(40)	6539(2)	5504(2)	2091(2)	31(1)
Cl(1)	1431(1)	2382(1)	2190(1)	33(1)
O(3)	1335(2)	1692(2)	1268(1)	61(1)
O(4)	358(2)	2539(2)	2225(2)	78(1)
O(5)	2194(2)	3458(2)	2408(2)	69(1)
O(6)	1863(2)	1859(2)	2873(1)	56(1)
Cl(2)	3578(2)	1367(1)	6146(1)	30(1)
O(7)	2913(4)	1350(3)	5240(2)	45(1)

---

O(8)	4288(2)	2483(3)	6645(2)	39(1)
O(9)	2842(3)	1055(3)	6665(2)	67(1)
O(10)	4260(3)	593(2)	6033(2)	57(1)
C1(2A)	2970(5)	1368(3)	6114(2)	39(1)
O(7A)	2749(10)	183(8)	5960(9)	103(4)
O(8A)	2275(6)	1770(6)	6638(5)	43(2)
O(9A)	2620(11)	1533(11)	5207(7)	54(5)
O(10A)	4120(8)	1974(12)	6581(10)	97(6)
O(11)	282(4)	1927(4)	5362(3)	55(1)
C(41)	240(5)	468(6)	4040(5)	58(2)
C(42)	209(5)	936(5)	5023(4)	45(2)
C(43)	71(7)	138(7)	5574(5)	69(2)

---

**Tabelle 8.18.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für  
[Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(BzImCOO)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·0.5 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (11).**

Fe(2)-N(10)	1.887(2)	C(16)-H(16A)	0.9800
Fe(2)-N(8)	1.8977(18)	C(16)-H(16B)	0.9800
Fe(2)-N(6)	1.9988(18)	C(16)-H(16C)	0.9800
Fe(2)-O(2)	2.0436(16)	C(17)-C(18)	1.468(3)
Fe(2)-N(9)	2.0638(19)	C(19)-C(20)	1.396(3)
Fe(2)-N(7)	2.077(2)	C(19)-C(24)	1.420(3)
Fe(1)-N(5)	2.0960(19)	C(20)-C(21)	1.383(3)
Fe(1)-N(4)	2.1438(19)	C(20)-H(20)	0.9500
Fe(1)-N(2)	2.1506(19)	C(21)-C(22)	1.407(4)
Fe(1)-O(1)	2.1697(15)	C(21)-H(21)	0.9500
Fe(1)-N(3)	2.2614(19)	C(22)-C(23)	1.380(3)
Fe(1)-N(1)	2.2629(19)	C(22)-H(22)	0.9500
O(1)-C(17)	1.257(3)	C(23)-C(24)	1.400(3)
O(2)-C(17)	1.275(3)	C(23)-H(23)	0.9500
N(1)-C(15)	1.480(3)	C(25)-C(26)	1.502(4)
N(1)-C(1)	1.483(3)	C(25)-H(25A)	0.9900
N(1)-C(14)	1.494(3)	C(25)-H(25B)	0.9900
N(2)-C(2)	1.340(3)	C(26)-C(27)	1.382(3)
N(2)-C(6)	1.343(3)	C(27)-C(28)	1.390(4)
N(3)-C(7)	1.490(3)	C(27)-H(27)	0.9500
N(3)-C(16)	1.488(3)	C(28)-C(29)	1.395(4)
N(3)-C(8)	1.496(3)	C(28)-H(28)	0.9500
N(4)-C(9)	1.334(3)	C(29)-C(30)	1.388(3)
N(4)-C(13)	1.340(3)	C(29)-H(29)	0.9500
N(5)-C(18)	1.344(3)	C(30)-C(31)	1.500(3)
N(5)-C(19)	1.392(3)	C(31)-H(31A)	0.9900
N(6)-C(18)	1.325(3)	C(31)-H(31B)	0.9900
N(6)-C(24)	1.393(3)	C(32)-C(33)	1.503(4)
N(7)-C(39)	1.491(3)	C(32)-H(32A)	0.9900
N(7)-C(25)	1.495(3)	C(32)-H(32B)	0.9900
N(7)-C(38)	1.499(3)	C(33)-C(34)	1.385(4)
N(8)-C(30)	1.342(3)	C(34)-C(35)	1.384(4)
N(8)-C(26)	1.347(3)	C(34)-H(34)	0.9500
N(9)-C(32)	1.496(3)	C(35)-C(36)	1.383(5)
N(9)-C(40)	1.498(3)	C(35)-H(35)	0.9500
N(9)-C(31)	1.505(3)	C(36)-C(37)	1.382(4)
N(10)-C(33)	1.343(3)	C(36)-H(36)	0.9500
N(10)-C(37)	1.343(3)	C(37)-C(38)	1.504(4)
C(1)-C(2)	1.502(3)	C(38)-H(38A)	0.9900
C(1)-H(1A)	0.9900	C(38)-H(38B)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900	C(39)-H(39A)	0.9800
C(2)-C(3)	1.382(3)	C(39)-H(39B)	0.9800
C(3)-C(4)	1.388(4)	C(39)-H(39C)	0.9800
C(3)-H(3)	0.9500	C(40)-H(40A)	0.9800
C(4)-C(5)	1.388(4)	C(40)-H(40B)	0.9800
C(4)-H(4)	0.9500	C(40)-H(40C)	0.9800
C(5)-C(6)	1.387(3)	Cl(1)-O(4)	1.411(2)
C(5)-H(5)	0.9500	Cl(1)-O(5)	1.427(2)
C(6)-C(7)	1.510(3)	Cl(1)-O(6)	1.434(2)
C(7)-H(7A)	0.9900	Cl(1)-O(3)	1.435(2)
C(7)-H(7B)	0.9900	Cl(2)-O(10)	1.426(3)
C(8)-C(9)	1.505(4)	Cl(2)-O(8)	1.432(3)
C(8)-H(8A)	0.9900	Cl(2)-O(7)	1.432(4)
C(8)-H(8B)	0.9900	Cl(2)-O(9)	1.433(3)
C(9)-C(10)	1.389(3)	Cl(2A)-O(8A)	1.411(7)
C(10)-C(11)	1.383(4)	Cl(2A)-O(10A)	1.412(10)
C(10)-H(10)	0.9500	Cl(2A)-O(7A)	1.430(9)
C(11)-C(12)	1.383(4)	Cl(2A)-O(9A)	1.441(9)
C(11)-H(11)	0.9500	O(11)-C(42)	1.216(7)
C(12)-C(13)	1.388(3)	C(41)-C(42)	1.500(9)
C(12)-H(12)	0.9500	C(41)-H(41A)	0.9800
C(13)-C(14)	1.500(4)	C(41)-H(41B)	0.9800
C(14)-H(14A)	0.9900	C(41)-H(41C)	0.9800
C(14)-H(14B)	0.9900	C(42)-C(43)	1.495(10)
C(15)-H(15A)	0.9800	C(43)-H(43A)	0.9800
C(15)-H(15B)	0.9800	C(43)-H(43B)	0.9800
C(15)-H(15C)	0.9800	C(43)-H(43C)	0.9800

N(10)-Fe(2)-N(8)	86.06(8)	C(33)-N(10)-C(37)	120.6(2)
N(10)-Fe(2)-N(6)	99.99(8)	C(33)-N(10)-Fe(2)	118.96(17)
N(8)-Fe(2)-N(6)	173.53(8)	C(37)-N(10)-Fe(2)	118.96(17)
N(10)-Fe(2)-O(2)	176.77(7)	N(1)-C(1)-C(2)	111.46(19)
N(8)-Fe(2)-O(2)	91.15(7)	N(1)-C(1)-H(1A)	109.3
N(6)-Fe(2)-O(2)	82.86(7)	C(2)-C(1)-H(1A)	109.3
N(10)-Fe(2)-N(9)	83.47(8)	N(1)-C(1)-H(1B)	109.3
N(8)-Fe(2)-N(9)	83.68(8)	C(2)-C(1)-H(1B)	109.3
N(6)-Fe(2)-N(9)	94.65(7)	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.0
O(2)-Fe(2)-N(9)	97.85(7)	N(2)-C(2)-C(3)	121.2(2)
N(10)-Fe(2)-N(7)	83.58(9)	N(2)-C(2)-C(1)	114.5(2)
N(8)-Fe(2)-N(7)	83.20(8)	C(3)-C(2)-C(1)	124.2(2)
N(6)-Fe(2)-N(7)	99.67(8)	C(2)-C(3)-C(4)	118.7(2)
O(2)-Fe(2)-N(7)	94.48(7)	C(2)-C(3)-H(3)	120.6
N(9)-Fe(2)-N(7)	162.14(8)	C(4)-C(3)-H(3)	120.6
N(5)-Fe(1)-N(4)	103.86(7)	C(5)-C(4)-C(3)	119.7(2)
N(5)-Fe(1)-N(2)	175.83(7)	C(5)-C(4)-H(4)	120.1
N(4)-Fe(1)-N(2)	79.55(7)	C(3)-C(4)-H(4)	120.1
N(5)-Fe(1)-O(1)	80.63(6)	C(6)-C(5)-C(4)	118.6(2)
N(4)-Fe(1)-O(1)	174.63(7)	C(6)-C(5)-H(5)	120.7
N(2)-Fe(1)-O(1)	95.85(6)	C(4)-C(5)-H(5)	120.7
N(5)-Fe(1)-N(3)	105.87(7)	N(2)-C(6)-C(5)	121.0(2)
N(4)-Fe(1)-N(3)	77.41(7)	N(2)-C(6)-C(7)	114.45(19)
N(2)-Fe(1)-N(3)	77.10(7)	C(5)-C(6)-C(7)	124.5(2)
O(1)-Fe(1)-N(3)	104.38(6)	N(3)-C(7)-C(6)	111.54(18)
N(5)-Fe(1)-N(1)	101.06(7)	N(3)-C(7)-H(7A)	109.3
N(4)-Fe(1)-N(1)	77.66(7)	C(6)-C(7)-H(7A)	109.3
N(2)-Fe(1)-N(1)	77.17(7)	N(3)-C(7)-H(7B)	109.3
O(1)-Fe(1)-N(1)	98.72(7)	C(6)-C(7)-H(7B)	109.3
N(3)-Fe(1)-N(1)	146.84(7)	H(7A)-C(7)-H(7B)	108.0
C(17)-O(1)-Fe(1)	110.87(13)	N(3)-C(8)-C(9)	110.76(19)
C(17)-O(2)-Fe(2)	112.74(14)	N(3)-C(8)-H(8A)	109.5
C(15)-N(1)-C(1)	108.2(2)	C(9)-C(8)-H(8A)	109.5
C(15)-N(1)-C(14)	110.0(2)	N(3)-C(8)-H(8B)	109.5
C(1)-N(1)-C(14)	111.52(18)	C(9)-C(8)-H(8B)	109.5
C(15)-N(1)-Fe(1)	113.77(15)	H(8A)-C(8)-H(8B)	108.1
C(1)-N(1)-Fe(1)	107.12(13)	N(4)-C(9)-C(10)	121.2(2)
C(14)-N(1)-Fe(1)	106.25(14)	N(4)-C(9)-C(8)	113.7(2)
C(2)-N(2)-C(6)	120.6(2)	C(10)-C(9)-C(8)	125.1(2)
C(2)-N(2)-Fe(1)	116.73(15)	C(11)-C(10)-C(9)	118.2(3)
C(6)-N(2)-Fe(1)	117.38(15)	C(11)-C(10)-H(10)	120.9
C(7)-N(3)-C(16)	108.89(18)	C(9)-C(10)-H(10)	120.9
C(7)-N(3)-C(8)	110.80(17)	C(10)-C(11)-C(12)	120.6(2)
C(16)-N(3)-C(8)	109.14(19)	C(10)-C(11)-H(11)	119.7
C(7)-N(3)-Fe(1)	108.17(13)	C(12)-C(11)-H(11)	119.7
C(16)-N(3)-Fe(1)	113.85(14)	C(13)-C(12)-C(11)	117.9(2)
C(8)-N(3)-Fe(1)	105.97(14)	C(13)-C(12)-H(12)	121.0
C(9)-N(4)-C(13)	120.6(2)	C(11)-C(12)-H(12)	121.0
C(9)-N(4)-Fe(1)	116.68(15)	N(4)-C(13)-C(12)	121.5(2)
C(13)-N(4)-Fe(1)	116.29(16)	N(4)-C(13)-C(14)	114.1(2)
C(18)-N(5)-C(19)	102.58(18)	C(12)-C(13)-C(14)	124.4(2)
C(18)-N(5)-Fe(1)	107.86(14)	N(1)-C(14)-C(13)	111.26(19)
C(19)-N(5)-Fe(1)	149.27(15)	N(1)-C(14)-H(14A)	109.4
C(18)-N(6)-C(24)	103.71(18)	C(13)-C(14)-H(14A)	109.4
C(18)-N(6)-Fe(2)	109.02(14)	N(1)-C(14)-H(14B)	109.4
C(24)-N(6)-Fe(2)	146.52(15)	C(13)-C(14)-H(14B)	109.4
C(39)-N(7)-C(25)	107.7(2)	H(14A)-C(14)-H(14B)	108.0
C(39)-N(7)-C(38)	107.6(2)	N(1)-C(15)-H(15A)	109.5
C(25)-N(7)-C(38)	111.3(2)	N(1)-C(15)-H(15B)	109.5
C(39)-N(7)-Fe(2)	117.54(15)	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(25)-N(7)-Fe(2)	106.69(14)	N(1)-C(15)-H(15C)	109.5
C(38)-N(7)-Fe(2)	106.04(15)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
C(30)-N(8)-C(26)	121.12(19)	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
C(30)-N(8)-Fe(2)	118.81(16)	N(3)-C(16)-H(16A)	109.5
C(26)-N(8)-Fe(2)	119.41(16)	N(3)-C(16)-H(16B)	109.5
C(32)-N(9)-C(40)	108.63(18)	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
C(32)-N(9)-C(31)	110.58(17)	N(3)-C(16)-H(16C)	109.5
C(40)-N(9)-C(31)	108.28(18)	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
C(32)-N(9)-Fe(2)	106.82(14)	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
C(40)-N(9)-Fe(2)	115.96(14)	O(1)-C(17)-O(2)	127.4(2)
C(31)-N(9)-Fe(2)	106.54(13)	O(1)-C(17)-C(18)	117.94(19)

O(2)-C(17)-C(18)	114.6(2)	C(36)-C(35)-C(34)	119.9(2)
N(6)-C(18)-N(5)	117.60(19)	C(36)-C(35)-H(35)	120.0
N(6)-C(18)-C(17)	120.62(19)	C(34)-C(35)-H(35)	120.0
N(5)-C(18)-C(17)	121.4(2)	C(35)-C(36)-C(37)	118.6(3)
N(5)-C(19)-C(20)	129.8(2)	C(35)-C(36)-H(36)	120.7
N(5)-C(19)-C(24)	108.60(19)	C(37)-C(36)-H(36)	120.7
C(20)-C(19)-C(24)	121.5(2)	N(10)-C(37)-C(36)	121.2(3)
C(21)-C(20)-C(19)	117.1(2)	N(10)-C(37)-C(38)	112.3(2)
C(21)-C(20)-H(20)	121.5	C(36)-C(37)-C(38)	126.4(2)
C(19)-C(20)-H(20)	121.5	N(7)-C(38)-C(37)	110.8(2)
C(20)-C(21)-C(22)	121.6(2)	N(7)-C(38)-H(38A)	109.5
C(20)-C(21)-H(21)	119.2	C(37)-C(38)-H(38A)	109.5
C(22)-C(21)-H(21)	119.2	N(7)-C(38)-H(38B)	109.5
C(23)-C(22)-C(21)	121.9(2)	C(37)-C(38)-H(38B)	109.5
C(23)-C(22)-H(22)	119.1	H(38A)-C(38)-H(38B)	108.1
C(21)-C(22)-H(22)	119.1	N(7)-C(39)-H(39A)	109.5
C(22)-C(23)-C(24)	117.3(2)	N(7)-C(39)-H(39B)	109.5
C(22)-C(23)-H(23)	121.3	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5
C(24)-C(23)-H(23)	121.3	N(7)-C(39)-H(39C)	109.5
N(6)-C(24)-C(23)	131.8(2)	H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5
N(6)-C(24)-C(19)	107.49(19)	H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5
C(23)-C(24)-C(19)	120.6(2)	N(9)-C(40)-H(40A)	109.5
N(7)-C(25)-C(26)	111.6(2)	N(9)-C(40)-H(40B)	109.5
N(7)-C(25)-H(25A)	109.3	H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5
C(26)-C(25)-H(25A)	109.3	N(9)-C(40)-H(40C)	109.5
N(7)-C(25)-H(25B)	109.3	H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5
C(26)-C(25)-H(25B)	109.3	H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	108.0	O(4)-Cl(1)-O(5)	108.33(17)
N(8)-C(26)-C(27)	120.6(2)	O(4)-Cl(1)-O(6)	109.90(16)
N(8)-C(26)-C(25)	112.44(19)	O(5)-Cl(1)-O(6)	108.93(13)
C(27)-C(26)-C(25)	126.9(2)	O(4)-Cl(1)-O(3)	110.21(15)
C(26)-C(27)-C(28)	119.1(2)	O(5)-Cl(1)-O(3)	109.83(16)
C(26)-C(27)-H(27)	120.5	O(6)-Cl(1)-O(3)	109.62(13)
C(28)-C(27)-H(27)	120.5	O(10)-Cl(2)-O(8)	110.2(2)
C(27)-C(28)-C(29)	119.8(2)	O(10)-Cl(2)-O(7)	109.6(2)
C(27)-C(28)-H(28)	120.1	O(8)-Cl(2)-O(7)	108.58(19)
C(29)-C(28)-H(28)	120.1	O(10)-Cl(2)-O(9)	109.3(2)
C(30)-C(29)-C(28)	118.3(2)	O(8)-Cl(2)-O(9)	109.3(2)
C(30)-C(29)-H(29)	120.9	O(7)-Cl(2)-O(9)	109.9(2)
C(28)-C(29)-H(29)	120.9	O(8A)-Cl(2A)-O(10A)	110.0(7)
N(8)-C(30)-C(29)	121.1(2)	O(8A)-Cl(2A)-O(7A)	107.1(6)
N(8)-C(30)-C(31)	112.92(19)	O(10A)-Cl(2A)-O(7A)	114.7(8)
C(29)-C(30)-C(31)	125.8(2)	O(8A)-Cl(2A)-O(9A)	108.5(6)
C(30)-C(31)-N(9)	111.05(19)	O(10A)-Cl(2A)-O(9A)	108.8(7)
C(30)-C(31)-H(31A)	109.4	O(7A)-Cl(2A)-O(9A)	107.5(7)
N(9)-C(31)-H(31A)	109.4	C(42)-C(41)-H(41A)	109.5
C(30)-C(31)-H(31B)	109.4	C(42)-C(41)-H(41B)	109.5
N(9)-C(31)-H(31B)	109.4	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31B)	108.0	C(42)-C(41)-H(41C)	109.5
N(9)-C(32)-C(33)	110.49(19)	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5
N(9)-C(32)-H(32A)	109.6	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5
C(33)-C(32)-H(32A)	109.6	O(11)-C(42)-C(41)	121.4(6)
N(9)-C(32)-H(32B)	109.6	O(11)-C(42)-C(43)	120.8(6)
C(33)-C(32)-H(32B)	109.6	C(41)-C(42)-C(43)	117.8(6)
H(32A)-C(32)-H(32B)	108.1	C(42)-C(43)-H(43A)	109.5
N(10)-C(33)-C(34)	120.7(2)	C(42)-C(43)-H(43B)	109.5
N(10)-C(33)-C(32)	112.4(2)	H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5
C(34)-C(33)-C(32)	126.7(2)	C(42)-C(43)-H(43C)	109.5
C(33)-C(34)-C(35)	118.9(3)	H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5
C(33)-C(34)-H(34)	120.5	H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5
C(35)-C(34)-H(34)	120.5		



**Tabelle 8.18.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für**  
 **$[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (11).**

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(2)	24(1)	21(1)	19(1)	7(1)	7(1)	6(1)
Fe(1)	22(1)	19(1)	21(1)	5(1)	8(1)	6(1)
O(1)	22(1)	28(1)	24(1)	4(1)	8(1)	4(1)
O(2)	25(1)	24(1)	20(1)	6(1)	5(1)	6(1)
N(1)	33(1)	24(1)	32(1)	9(1)	16(1)	9(1)
N(2)	20(1)	23(1)	21(1)	7(1)	6(1)	5(1)
N(3)	25(1)	23(1)	23(1)	6(1)	6(1)	9(1)
N(4)	21(1)	25(1)	28(1)	2(1)	7(1)	3(1)
N(5)	23(1)	24(1)	23(1)	6(1)	8(1)	5(1)
N(6)	24(1)	23(1)	23(1)	6(1)	8(1)	5(1)
N(7)	38(1)	24(1)	26(1)	8(1)	8(1)	8(1)
N(8)	26(1)	27(1)	22(1)	7(1)	8(1)	7(1)
N(9)	28(1)	25(1)	22(1)	9(1)	7(1)	9(1)
N(10)	28(1)	30(1)	21(1)	8(1)	6(1)	3(1)
C(1)	33(1)	27(1)	36(1)	13(1)	12(1)	14(1)
C(2)	22(1)	24(1)	27(1)	5(1)	4(1)	7(1)
C(3)	26(1)	27(1)	35(1)	4(1)	10(1)	10(1)
C(4)	29(1)	31(1)	32(1)	2(1)	16(1)	4(1)
C(5)	29(1)	29(1)	24(1)	8(1)	7(1)	0(1)
C(6)	18(1)	25(1)	21(1)	5(1)	2(1)	2(1)
C(7)	26(1)	21(1)	25(1)	8(1)	6(1)	5(1)
C(8)	27(1)	31(1)	30(1)	10(1)	2(1)	8(1)
C(9)	20(1)	33(1)	25(1)	8(1)	1(1)	5(1)
C(10)	35(2)	48(2)	24(1)	9(1)	1(1)	4(1)
C(11)	44(2)	54(2)	23(1)	-6(1)	6(1)	5(1)
C(12)	33(1)	35(1)	33(1)	-7(1)	6(1)	3(1)
C(13)	21(1)	25(1)	35(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
C(14)	37(2)	20(1)	42(1)	4(1)	12(1)	5(1)
C(15)	63(2)	30(1)	49(2)	24(1)	31(1)	16(1)
C(16)	37(2)	26(1)	38(1)	6(1)	13(1)	14(1)
C(17)	25(1)	17(1)	26(1)	7(1)	7(1)	7(1)
C(18)	24(1)	19(1)	23(1)	6(1)	7(1)	6(1)
C(19)	21(1)	22(1)	25(1)	5(1)	7(1)	4(1)
C(20)	29(1)	31(1)	27(1)	6(1)	6(1)	5(1)
C(21)	26(1)	28(1)	32(1)	7(1)	2(1)	3(1)
C(22)	21(1)	25(1)	43(1)	10(1)	10(1)	4(1)
C(23)	30(1)	23(1)	32(1)	8(1)	14(1)	6(1)
C(24)	25(1)	19(1)	26(1)	7(1)	7(1)	5(1)
C(25)	44(2)	32(1)	30(1)	12(1)	8(1)	17(1)
C(26)	31(1)	32(1)	27(1)	13(1)	9(1)	11(1)
C(27)	38(2)	44(2)	27(1)	16(1)	7(1)	17(1)
C(28)	37(1)	42(2)	21(1)	6(1)	3(1)	11(1)
C(29)	33(1)	32(1)	24(1)	3(1)	7(1)	9(1)
C(30)	26(1)	26(1)	26(1)	8(1)	10(1)	7(1)
C(31)	33(1)	24(1)	26(1)	6(1)	6(1)	8(1)
C(32)	29(1)	37(1)	31(1)	8(1)	9(1)	13(1)
C(33)	24(1)	38(1)	23(1)	4(1)	4(1)	4(1)
C(34)	25(1)	55(2)	31(1)	8(1)	9(1)	4(1)
C(35)	31(2)	66(2)	33(1)	15(1)	12(1)	-4(1)
C(36)	36(2)	51(2)	36(1)	22(1)	7(1)	-5(1)
C(37)	32(1)	34(1)	30(1)	14(1)	5(1)	-1(1)
C(38)	50(2)	29(1)	47(2)	18(1)	15(1)	4(1)
C(39)	57(2)	28(1)	33(1)	7(1)	13(1)	17(1)
C(40)	42(2)	30(1)	26(1)	14(1)	10(1)	14(1)
Cl(1)	37(1)	32(1)	30(1)	6(1)	7(1)	16(1)
O(3)	86(2)	65(2)	33(1)	6(1)	18(1)	37(1)
O(4)	48(1)	98(2)	83(2)	7(2)	21(1)	38(1)
O(5)	72(2)	49(1)	69(2)	28(1)	-4(1)	1(1)
O(6)	80(2)	48(1)	42(1)	21(1)	10(1)	22(1)
Cl(2)	36(1)	24(1)	25(1)	7(1)	7(1)	3(1)
O(7)	53(2)	49(2)	25(2)	11(1)	4(1)	6(2)
O(8)	38(2)	19(2)	46(2)	-2(1)	1(1)	8(1)

O(9)	59(2)	94(3)	45(2)	30(2)	22(2)	-5(2)
O(10)	64(2)	29(2)	74(2)	11(1)	16(2)	15(1)
Cl(2A)	52(3)	37(2)	34(2)	10(1)	19(2)	21(2)
O(11)	60(3)	45(3)	45(2)	0(2)	0(2)	25(2)
C(41)	40(4)	64(5)	55(4)	-6(3)	13(3)	14(3)
C(42)	31(3)	44(4)	45(3)	0(3)	-4(2)	13(2)
C(43)	65(5)	56(5)	67(5)	16(4)	-5(4)	12(4)

Tabelle 8.18.5

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (11).**

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	9406	538	-1133	36
H(1B)	9835	1523	-146	36
H(3)	10574	1301	-2025	36
H(4)	11006	2700	-2717	37
H(5)	10296	4290	-2401	34
H(7A)	9444	5338	-664	30
H(7B)	8883	5143	-1762	30
H(8A)	7061	4413	-2513	37
H(8B)	6157	3891	-2065	37
H(10)	6823	2835	-3966	46
H(11)	6949	998	-4574	55
H(12)	7195	-135	-3598	46
H(14A)	6563	140	-1642	42
H(14B)	7591	-234	-1963	42
H(15A)	8119	-46	-170	63
H(15B)	7196	639	-21	63
H(15C)	8515	1199	561	63
H(16A)	8071	5596	37	50
H(16B)	6750	5058	-548	50
H(16C)	7525	5921	-879	50
H(20)	4507	1984	-1654	37
H(21)	2657	1646	-1547	37
H(22)	2336	1854	-98	37
H(23)	3843	2349	1294	33
H(25A)	9070	2483	3670	41
H(25B)	8298	1892	4184	41
H(27)	9295	3577	5769	42
H(28)	9366	5438	6552	42
H(29)	8471	6503	5700	38
H(31A)	8077	6269	3581	34
H(31B)	7110	6411	4075	34
H(32A)	4833	4644	2408	38
H(32B)	5368	5551	3437	38
H(34)	4113	4324	4146	47
H(35)	3920	2739	4658	55
H(36)	4937	1421	4257	50
H(38A)	6545	1010	3537	50
H(38B)	5817	897	2491	50
H(39A)	8342	1667	2124	59
H(39B)	7018	1039	1627	59
H(39C)	7773	627	2406	59
H(40A)	5933	4999	1527	47
H(40B)	7272	5579	1967	47
H(40C)	6387	6244	2259	47
H(41A)	-513	-17	3639	87
H(41B)	803	28	4043	87
H(41C)	451	1087	3795	87
H(43A)	823	94	5916	103
H(43B)	-375	-609	5144	103
H(43C)	-324	406	6023	103

**Tabelle 8.18.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (11).**

Summenformel	$\text{C}_{41.50}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_{10}\text{O}_{10.50}$	
Molmasse	1036.49	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Omega$ -scans	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1	
Zelldimensionen	$a = 12.6459(7)$ Å	$\alpha = 105.002(5)^\circ$
	$b = 12.7650(8)$ Å	$\beta = 104.931(5)^\circ$
	$c = 16.1062(9)$ Å	$\gamma = 101.362(5)^\circ$
Zellvolumen	$2327.7(2)$ Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	$1.479 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$0.806 \text{ mm}^{-1}$	
Kristallgröße	$0.62 \times 0.53 \times 0.41 \text{ mm}$	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.75 bis $25.50^\circ$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	20142	
Unabhängige Reflexe	8444 (Rint = 0.0258)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.7335 und 0.6349	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen $F^2$	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	8444 / 188 / 671	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0413, wR2 = 0.1132	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0569, wR2 = 0.1262	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0757\text{P})^2 + 0.8706\text{P}]$ mit $\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.024	
Größtes Maximum und Minimum	0.501 und $-0.403 \text{ eÅ}^{-3}$	

Verfeinerung nach  $F^2$  mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf  $F^2$ . Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative  $F^2$  gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf  $F^2$  bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Perchlorat-anionen sowie das Lösemittel Aceton sind fehlgeordnet. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert ( $\text{CH}_3$ -Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$\text{GooF} = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

**Tabelle 8.18.7**

**Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\text{BzImCOO})\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (11).**

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(2)	7019(1)	3452(1)	2567(1)	41(1)
Fe(1)	7808(1)	2868(1)	-690(1)	38(1)
O(1)	8736(2)	3589(2)	737(1)	49(1)
O(2)	8415(2)	3820(2)	2075(1)	47(1)
N(1)	8099(2)	1139(2)	-879(2)	54(1)
N(2)	9289(2)	3028(2)	-1112(1)	39(1)
N(3)	7809(2)	4336(2)	-1228(2)	42(1)
N(4)	7032(2)	2053(2)	-2124(2)	45(1)
N(5)	6451(2)	2759(2)	-169(1)	40(1)
N(6)	6120(2)	2907(2)	1173(2)	41(1)
N(7)	7472(3)	1994(2)	2958(2)	59(1)
N(8)	8001(2)	4223(2)	3952(2)	44(1)
N(9)	6470(2)	5035(2)	2951(2)	49(1)
N(10)	5773(2)	2988(2)	3159(2)	52(1)
C(1)	9297(3)	1272(3)	-854(2)	58(1)
C(2)	9655(2)	2113(2)	-1301(2)	46(1)
C(3)	10294(3)	1968(3)	-1879(2)	58(1)
C(4)	10544(3)	2788(3)	-2263(2)	62(1)
C(5)	10139(3)	3714(3)	-2085(2)	54(1)
C(6)	9492(2)	3808(2)	-1509(2)	40(1)
C(7)	8961(2)	4755(2)	-1278(2)	47(1)
C(8)	6930(3)	3879(3)	-2143(2)	55(1)
C(9)	6956(2)	2720(3)	-2639(2)	51(1)
C(10)	6930(3)	2341(4)	-3531(2)	74(1)
C(11)	6997(4)	1272(4)	-3879(3)	88(1)
C(12)	7116(3)	600(4)	-3342(3)	76(1)
C(13)	7132(3)	1013(3)	-2460(2)	57(1)
C(14)	7284(3)	398(3)	-1781(3)	70(1)
C(15)	7923(5)	653(4)	-168(3)	88(1)
C(16)	7526(3)	5284(3)	-651(3)	64(1)
C(17)	8111(2)	3510(2)	1219(2)	39(1)
C(18)	6870(2)	3030(2)	730(2)	37(1)
C(19)	5282(2)	2431(2)	-350(2)	40(1)
C(20)	4387(3)	2096(3)	-1160(2)	51(1)
C(21)	3300(3)	1885(3)	-1117(2)	58(1)
C(22)	3090(3)	1969(3)	-297(2)	57(1)
C(23)	3966(3)	2287(3)	514(2)	52(1)
C(24)	5075(2)	2526(2)	485(2)	42(1)
C(25)	8457(4)	2467(3)	3807(2)	72(1)
C(26)	8449(3)	3584(3)	4405(2)	53(1)
C(27)	8894(3)	3985(3)	5345(2)	69(1)
C(28)	8842(4)	5018(4)	5807(2)	74(1)
C(29)	8320(3)	5641(3)	5339(2)	64(1)
C(30)	7915(3)	5218(2)	4401(2)	47(1)
C(31)	7360(3)	5821(3)	3799(2)	59(1)
C(32)	5353(3)	4700(3)	3073(3)	66(1)
C(33)	5252(3)	3743(3)	3453(2)	56(1)
C(34)	4651(3)	3589(4)	4040(3)	80(1)
C(35)	4638(4)	2676(5)	4324(3)	97(2)
C(36)	5215(4)	1936(4)	4051(3)	83(1)
C(37)	5785(3)	2114(3)	3463(2)	64(1)
C(38)	6454(4)	1363(3)	3091(3)	88(1)
C(39)	7798(4)	1228(3)	2265(3)	85(1)
C(40)	6373(4)	5562(3)	2220(2)	69(1)
Cl(1)	1519(4)	2425(4)	2168(3)	95(2)
O(3)	1510(8)	1897(6)	1316(4)	153(3)
O(4)	533(6)	2685(9)	2211(6)	193(5)
O(5)	2353(7)	3584(5)	2509(5)	144(3)
O(6)	1922(9)	1942(5)	2828(4)	123(3)
Cl(1A)	1573(5)	2450(5)	2165(4)	44(2)
O(3A)	2562(9)	2222(10)	2033(9)	123(5)

---

O(4A)	1655(12)	3521(8)	2520(8)	100(4)
O(5A)	641(13)	1876(15)	1379(10)	206(10)
O(6A)	1316(17)	1836(16)	2753(13)	187(12)
C1(2)	3600(3)	1407(1)	6101(1)	61(1)
O(7)	2865(8)	1307(8)	5206(4)	134(4)
O(8)	4345(3)	2490(3)	6479(3)	82(1)
O(9)	2863(5)	1297(7)	6636(4)	135(3)
O(10)	4206(6)	623(5)	6047(6)	159(3)
C1(2A)	2939(6)	1297(3)	6036(2)	61(1)
O(7A)	2535(8)	83(7)	5739(6)	92(3)
O(8A)	2281(9)	1755(8)	6521(7)	87(3)
O(9A)	2887(13)	1594(14)	5263(9)	82(5)
O(10A)	4088(10)	1577(16)	6607(12)	199(10)
O(11)	278(7)	1887(7)	5402(5)	127(3)
C(41)	288(10)	466(12)	4146(9)	109(4)
C(42)	228(8)	901(8)	5087(7)	91(3)
C(43)	102(12)	126(12)	5629(10)	119(4)

---

**Tabelle 8.18.8 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für  
[Fe(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(BzImCOO)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·0.5 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (11).**

Fe(2)-N(6)	2.093(2)	C(15)-H(15C)	0.9600
Fe(2)-N(8)	2.107(2)	C(16)-H(16A)	0.9600
Fe(2)-N(10)	2.108(3)	C(16)-H(16B)	0.9600
Fe(2)-O(2)	2.134(2)	C(16)-H(16C)	0.9600
Fe(2)-N(7)	2.242(3)	C(17)-C(18)	1.480(4)
Fe(2)-N(9)	2.254(2)	C(19)-C(20)	1.387(4)
Fe(1)-N(5)	2.092(2)	C(19)-C(24)	1.414(4)
Fe(1)-N(4)	2.136(2)	C(20)-C(21)	1.371(4)
Fe(1)-O(1)	2.1435(19)	C(20)-H(20)	0.9300
Fe(1)-N(2)	2.143(2)	C(21)-C(22)	1.394(5)
Fe(1)-N(3)	2.258(2)	C(21)-H(21)	0.9300
Fe(1)-N(1)	2.265(3)	C(22)-C(23)	1.379(4)
O(1)-C(17)	1.250(3)	C(22)-H(22)	0.9300
O(2)-C(17)	1.261(3)	C(23)-C(24)	1.390(4)
N(1)-C(15)	1.480(4)	C(23)-H(23)	0.9300
N(1)-C(1)	1.481(4)	C(25)-C(26)	1.503(5)
N(1)-C(14)	1.484(4)	C(25)-H(25A)	0.9700
N(2)-C(6)	1.333(4)	C(25)-H(25B)	0.9700
N(2)-C(2)	1.331(4)	C(26)-C(27)	1.385(5)
N(3)-C(7)	1.480(4)	C(27)-C(28)	1.360(5)
N(3)-C(8)	1.484(4)	C(27)-H(27)	0.9300
N(3)-C(16)	1.489(4)	C(28)-C(29)	1.378(6)
N(4)-C(9)	1.334(4)	C(28)-H(28)	0.9300
N(4)-C(13)	1.342(4)	C(29)-C(30)	1.381(4)
N(5)-C(18)	1.330(3)	C(29)-H(29)	0.9300
N(5)-C(19)	1.385(3)	C(30)-C(31)	1.508(4)
N(6)-C(18)	1.335(3)	C(31)-H(31A)	0.9700
N(6)-C(24)	1.388(3)	C(31)-H(31B)	0.9700
N(7)-C(38)	1.475(5)	C(32)-C(33)	1.500(5)
N(7)-C(25)	1.478(5)	C(32)-H(32A)	0.9700
N(7)-C(39)	1.484(5)	C(32)-H(32B)	0.9700
N(8)-C(30)	1.328(4)	C(33)-C(34)	1.384(5)
N(8)-C(26)	1.340(4)	C(34)-C(35)	1.356(7)
N(9)-C(32)	1.471(4)	C(34)-H(34)	0.9300
N(9)-C(31)	1.481(4)	C(35)-C(36)	1.356(7)
N(9)-C(40)	1.490(4)	C(35)-H(35)	0.9300
N(10)-C(33)	1.328(4)	C(36)-C(37)	1.367(5)
N(10)-C(37)	1.330(4)	C(36)-H(36)	0.9300
C(1)-C(2)	1.501(5)	C(37)-C(38)	1.509(6)
C(1)-H(1A)	0.9700	C(38)-H(38A)	0.9700
C(1)-H(1B)	0.9700	C(38)-H(38B)	0.9700
C(2)-C(3)	1.383(4)	C(39)-H(39A)	0.9600
C(3)-C(4)	1.372(5)	C(39)-H(39B)	0.9600
C(3)-H(3)	0.9300	C(39)-H(39C)	0.9600
C(4)-C(5)	1.371(5)	C(40)-H(40A)	0.9600
C(4)-H(4)	0.9300	C(40)-H(40B)	0.9600
C(5)-C(6)	1.387(4)	C(40)-H(40C)	0.9600
C(5)-H(5)	0.9300	Cl(1)-O(3)	1.359(6)
C(6)-C(7)	1.505(4)	Cl(1)-O(4)	1.366(7)
C(7)-H(7A)	0.9700	Cl(1)-O(6)	1.397(6)
C(7)-H(7B)	0.9700	Cl(1)-O(5)	1.506(6)
C(8)-C(9)	1.500(5)	Cl(1A)-O(4A)	1.311(10)
C(8)-H(8A)	0.9700	Cl(1A)-O(3A)	1.393(10)
C(8)-H(8B)	0.9700	Cl(1A)-O(5A)	1.393(11)
C(9)-C(10)	1.382(5)	Cl(1A)-O(6A)	1.436(11)
C(10)-C(11)	1.362(6)	Cl(2)-O(10)	1.374(5)
C(10)-H(10)	0.9300	Cl(2)-O(8)	1.387(4)
C(11)-C(12)	1.369(7)	Cl(2)-O(9)	1.433(5)
C(11)-H(11)	0.9300	Cl(2)-O(7)	1.459(7)
C(12)-C(13)	1.375(5)	Cl(2A)-O(8A)	1.391(9)
C(12)-H(12)	0.9300	Cl(2A)-O(10A)	1.422(11)
C(13)-C(14)	1.498(5)	Cl(2A)-O(9A)	1.383(10)
C(14)-H(14A)	0.9700	Cl(2A)-O(7A)	1.439(8)
C(14)-H(14B)	0.9700	O(11)-C(42)	1.212(11)
C(15)-H(15A)	0.9600	C(41)-C(42)	1.501(16)
C(15)-H(15B)	0.9600	C(41)-H(41A)	0.9600

C(41)-H(41B)	0.9600	C(43)-H(43A)	0.9600
C(41)-H(41C)	0.9600	C(43)-H(43B)	0.9600
C(42)-C(43)	1.491(17)	C(43)-H(43C)	0.9600
N(6)-Fe(2)-N(8)	171.99(9)	C(31)-N(9)-C(40)	109.7(3)
N(6)-Fe(2)-N(10)	104.34(9)	C(32)-N(9)-Fe(2)	107.0(2)
N(8)-Fe(2)-N(10)	80.44(10)	C(31)-N(9)-Fe(2)	106.90(18)
N(6)-Fe(2)-O(2)	80.81(8)	C(40)-N(9)-Fe(2)	110.5(2)
N(8)-Fe(2)-O(2)	95.11(8)	C(33)-N(10)-C(37)	120.9(3)
N(10)-Fe(2)-O(2)	172.37(9)	C(33)-N(10)-Fe(2)	118.4(2)
N(6)-Fe(2)-N(7)	109.44(10)	C(37)-N(10)-Fe(2)	117.7(2)
N(8)-Fe(2)-N(7)	77.65(10)	N(1)-C(1)-C(2)	111.1(3)
N(10)-Fe(2)-N(7)	78.29(11)	N(1)-C(1)-H(1A)	109.4
O(2)-Fe(2)-N(7)	94.75(10)	C(2)-C(1)-H(1A)	109.4
N(6)-Fe(2)-N(9)	97.09(9)	N(1)-C(1)-H(1B)	109.4
N(8)-Fe(2)-N(9)	77.53(9)	C(2)-C(1)-H(1B)	109.4
N(10)-Fe(2)-N(9)	77.22(10)	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.0
O(2)-Fe(2)-N(9)	108.00(9)	N(2)-C(2)-C(3)	121.2(3)
N(7)-Fe(2)-N(9)	147.53(10)	N(2)-C(2)-C(1)	114.6(3)
N(5)-Fe(1)-N(4)	104.96(9)	C(3)-C(2)-C(1)	124.2(3)
N(5)-Fe(1)-O(1)	80.05(8)	C(4)-C(3)-C(2)	118.7(3)
N(4)-Fe(1)-O(1)	173.39(9)	C(4)-C(3)-H(3)	120.7
N(5)-Fe(1)-N(2)	175.36(8)	C(2)-C(3)-H(3)	120.7
N(4)-Fe(1)-N(2)	79.62(9)	C(3)-C(4)-C(5)	119.9(3)
O(1)-Fe(1)-N(2)	95.33(8)	C(3)-C(4)-H(4)	120.1
N(5)-Fe(1)-N(3)	104.42(9)	C(5)-C(4)-H(4)	120.1
N(4)-Fe(1)-N(3)	77.07(9)	C(4)-C(5)-C(6)	119.0(3)
O(1)-Fe(1)-N(3)	106.12(8)	C(4)-C(5)-H(5)	120.5
N(2)-Fe(1)-N(3)	77.13(9)	C(6)-C(5)-H(5)	120.5
N(5)-Fe(1)-N(1)	102.94(9)	N(2)-C(6)-C(5)	120.7(3)
N(4)-Fe(1)-N(1)	77.74(10)	N(2)-C(6)-C(7)	114.6(2)
O(1)-Fe(1)-N(1)	97.05(9)	C(5)-C(6)-C(7)	124.7(3)
N(2)-Fe(1)-N(1)	77.12(9)	N(3)-C(7)-C(6)	111.5(2)
N(3)-Fe(1)-N(1)	146.64(9)	N(3)-C(7)-H(7A)	109.3
C(17)-O(1)-Fe(1)	112.78(16)	C(6)-C(7)-H(7A)	109.3
C(17)-O(2)-Fe(2)	112.64(16)	N(3)-C(7)-H(7B)	109.3
C(15)-N(1)-C(1)	108.5(3)	C(6)-C(7)-H(7B)	109.3
C(15)-N(1)-C(14)	109.9(3)	H(7A)-C(7)-H(7B)	108.0
C(1)-N(1)-C(14)	111.7(3)	N(3)-C(8)-C(9)	110.6(2)
C(15)-N(1)-Fe(1)	114.0(2)	N(3)-C(8)-H(8A)	109.5
C(1)-N(1)-Fe(1)	106.76(18)	C(9)-C(8)-H(8A)	109.5
C(14)-N(1)-Fe(1)	105.9(2)	N(3)-C(8)-H(8B)	109.5
C(6)-N(2)-C(2)	120.5(2)	C(9)-C(8)-H(8B)	109.5
C(6)-N(2)-Fe(1)	117.10(18)	H(8A)-C(8)-H(8B)	108.1
C(2)-N(2)-Fe(1)	116.75(19)	N(4)-C(9)-C(10)	121.0(3)
C(7)-N(3)-C(8)	111.5(2)	N(4)-C(9)-C(8)	113.2(3)
C(7)-N(3)-C(16)	109.0(2)	C(10)-C(9)-C(8)	125.8(3)
C(8)-N(3)-C(16)	109.0(2)	C(11)-C(10)-C(9)	118.9(4)
C(7)-N(3)-Fe(1)	107.77(17)	C(11)-C(10)-H(10)	120.5
C(8)-N(3)-Fe(1)	106.12(17)	C(9)-C(10)-H(10)	120.5
C(16)-N(3)-Fe(1)	113.45(19)	C(10)-C(11)-C(12)	120.2(4)
C(9)-N(4)-C(13)	119.9(3)	C(10)-C(11)-H(11)	119.9
C(9)-N(4)-Fe(1)	116.86(19)	C(12)-C(11)-H(11)	119.9
C(13)-N(4)-Fe(1)	116.4(2)	C(11)-C(12)-C(13)	118.8(4)
C(18)-N(5)-C(19)	103.6(2)	C(11)-C(12)-H(12)	120.6
C(18)-N(5)-Fe(1)	108.66(17)	C(13)-C(12)-H(12)	120.6
C(19)-N(5)-Fe(1)	147.39(18)	N(4)-C(13)-C(12)	121.2(4)
C(18)-N(6)-C(24)	103.2(2)	N(4)-C(13)-C(14)	113.4(3)
C(18)-N(6)-Fe(2)	108.45(17)	C(12)-C(13)-C(14)	125.3(3)
C(24)-N(6)-Fe(2)	148.16(18)	N(1)-C(14)-C(13)	112.1(3)
C(38)-N(7)-C(25)	111.8(3)	N(1)-C(14)-H(14A)	109.2
C(38)-N(7)-C(39)	109.6(3)	C(13)-C(14)-H(14A)	109.2
C(25)-N(7)-C(39)	108.1(3)	N(1)-C(14)-H(14B)	109.2
C(38)-N(7)-Fe(2)	106.2(2)	C(13)-C(14)-H(14B)	109.2
C(25)-N(7)-Fe(2)	107.5(2)	H(14A)-C(14)-H(14B)	107.9
C(39)-N(7)-Fe(2)	113.6(2)	N(1)-C(15)-H(15A)	109.5
C(30)-N(8)-C(26)	120.4(3)	N(1)-C(15)-H(15B)	109.5
C(30)-N(8)-Fe(2)	118.91(19)	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(26)-N(8)-Fe(2)	118.4(2)	N(1)-C(15)-H(15C)	109.5
C(32)-N(9)-C(31)	112.5(3)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
C(32)-N(9)-C(40)	110.2(3)	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5

N(3)-C(16)-H(16A)	109.5	C(33)-C(34)-H(34)	120.6
N(3)-C(16)-H(16B)	109.5	C(36)-C(35)-C(34)	120.9(4)
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	C(36)-C(35)-H(35)	119.6
N(3)-C(16)-H(16C)	109.5	C(34)-C(35)-H(35)	119.6
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(35)-C(36)-C(37)	118.4(4)
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	C(35)-C(36)-H(36)	120.8
O(1)-C(17)-O(2)	127.3(2)	C(37)-C(36)-H(36)	120.8
O(1)-C(17)-C(18)	116.3(2)	N(10)-C(37)-C(36)	121.1(4)
O(2)-C(17)-C(18)	116.4(2)	N(10)-C(37)-C(38)	114.2(3)
N(5)-C(18)-N(6)	117.1(2)	C(36)-C(37)-C(38)	124.8(4)
N(5)-C(18)-C(17)	121.2(2)	N(7)-C(38)-C(37)	113.1(3)
N(6)-C(18)-C(17)	121.6(2)	N(7)-C(38)-H(38A)	109.0
N(5)-C(19)-C(20)	130.9(3)	C(37)-C(38)-H(38A)	109.0
N(5)-C(19)-C(24)	108.0(2)	N(7)-C(38)-H(38B)	109.0
C(20)-C(19)-C(24)	121.0(3)	C(37)-C(38)-H(38B)	109.0
C(21)-C(20)-C(19)	117.5(3)	H(38A)-C(38)-H(38B)	107.8
C(21)-C(20)-H(20)	121.3	N(7)-C(39)-H(39A)	109.5
C(19)-C(20)-H(20)	121.3	N(7)-C(39)-H(39B)	109.5
C(20)-C(21)-C(22)	121.7(3)	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.5
C(20)-C(21)-H(21)	119.1	N(7)-C(39)-H(39C)	109.5
C(22)-C(21)-H(21)	119.1	H(39A)-C(39)-H(39C)	109.5
C(23)-C(22)-C(21)	121.7(3)	H(39B)-C(39)-H(39C)	109.5
C(23)-C(22)-H(22)	119.2	N(9)-C(40)-H(40A)	109.5
C(21)-C(22)-H(22)	119.2	N(9)-C(40)-H(40B)	109.5
C(22)-C(23)-C(24)	117.3(3)	H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5
C(22)-C(23)-H(23)	121.3	N(9)-C(40)-H(40C)	109.5
C(24)-C(23)-H(23)	121.3	H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5
N(6)-C(24)-C(23)	131.2(3)	H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5
N(6)-C(24)-C(19)	108.1(2)	O(3)-Cl(1)-O(4)	114.8(6)
C(23)-C(24)-C(19)	120.7(3)	O(3)-Cl(1)-O(6)	116.0(5)
N(7)-C(25)-C(26)	112.6(3)	O(4)-Cl(1)-O(6)	111.5(6)
N(7)-C(25)-H(25A)	109.1	O(3)-Cl(1)-O(5)	107.8(6)
C(26)-C(25)-H(25A)	109.1	O(4)-Cl(1)-O(5)	101.4(6)
N(7)-C(25)-H(25B)	109.1	O(6)-Cl(1)-O(5)	103.5(5)
C(26)-C(25)-H(25B)	109.1	O(4A)-Cl(1A)-O(3A)	115.4(7)
H(25A)-C(25)-H(25B)	107.8	O(4A)-Cl(1A)-O(5A)	114.2(9)
N(8)-C(26)-C(27)	120.3(3)	O(3A)-Cl(1A)-O(5A)	110.3(9)
N(8)-C(26)-C(25)	114.4(3)	O(4A)-Cl(1A)-O(6A)	110.4(9)
C(27)-C(26)-C(25)	125.2(3)	O(3A)-Cl(1A)-O(6A)	104.6(9)
C(28)-C(27)-C(26)	119.5(3)	O(5A)-Cl(1A)-O(6A)	100.6(9)
C(28)-C(27)-H(27)	120.2	O(10)-Cl(2)-O(8)	109.9(4)
C(26)-C(27)-H(27)	120.2	O(10)-Cl(2)-O(9)	113.4(5)
C(27)-C(28)-C(29)	119.7(3)	O(8)-Cl(2)-O(9)	108.1(3)
C(27)-C(28)-H(28)	120.1	O(10)-Cl(2)-O(7)	111.5(5)
C(29)-C(28)-H(28)	120.1	O(8)-Cl(2)-O(7)	107.8(4)
C(28)-C(29)-C(30)	118.5(3)	O(9)-Cl(2)-O(7)	105.8(5)
C(28)-C(29)-H(29)	120.7	O(8A)-Cl(2A)-O(10A)	110.6(8)
C(30)-C(29)-H(29)	120.7	O(8A)-Cl(2A)-O(9A)	113.6(7)
N(8)-C(30)-C(29)	121.4(3)	O(10A)-Cl(2A)-O(9A)	111.0(9)
N(8)-C(30)-C(31)	114.3(2)	O(8A)-Cl(2A)-O(7A)	109.4(6)
C(29)-C(30)-C(31)	124.3(3)	O(10A)-Cl(2A)-O(7A)	105.3(8)
N(9)-C(31)-C(30)	112.8(2)	O(9A)-Cl(2A)-O(7A)	106.5(8)
N(9)-C(31)-H(31A)	109.0	C(42)-C(41)-H(41A)	109.5
C(30)-C(31)-H(31A)	109.0	C(42)-C(41)-H(41B)	109.5
N(9)-C(31)-H(31B)	109.0	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5
C(30)-C(31)-H(31B)	109.0	C(42)-C(41)-H(41C)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31B)	107.8	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5
N(9)-C(32)-C(33)	112.1(3)	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5
N(9)-C(32)-H(32A)	109.2	O(11)-C(42)-C(41)	119.5(12)
C(33)-C(32)-H(32A)	109.2	O(11)-C(42)-C(43)	120.2(12)
N(9)-C(32)-H(32B)	109.2	C(41)-C(42)-C(43)	120.3(12)
C(33)-C(32)-H(32B)	109.2	C(42)-C(43)-H(43A)	109.5
H(32A)-C(32)-H(32B)	107.9	C(42)-C(43)-H(43B)	109.5
N(10)-C(33)-C(34)	120.0(4)	H(43A)-C(43)-H(43B)	109.5
N(10)-C(33)-C(32)	114.4(3)	C(42)-C(43)-H(43C)	109.5
C(34)-C(33)-C(32)	125.6(4)	H(43A)-C(43)-H(43C)	109.5
C(35)-C(34)-C(33)	118.7(5)	H(43B)-C(43)-H(43C)	109.5
C(35)-C(34)-H(34)	120.6		



**Tabelle 8.18.9** Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  
 $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (11).

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [(\text{ha}^*)^2 U_{11} + \dots + 2\text{hka}^* \text{b}^* U_{12}]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(2)	51(1)	40(1)	36(1)	15(1)	16(1)	15(1)
Fe(1)	37(1)	40(1)	39(1)	11(1)	16(1)	10(1)
O(1)	34(1)	63(1)	43(1)	12(1)	14(1)	6(1)
O(2)	40(1)	57(1)	38(1)	13(1)	8(1)	6(1)
N(1)	65(2)	43(1)	64(2)	24(1)	30(1)	18(1)
N(2)	33(1)	43(1)	39(1)	12(1)	12(1)	13(1)
N(3)	39(1)	40(1)	45(1)	11(1)	11(1)	14(1)
N(4)	38(1)	45(1)	43(1)	4(1)	11(1)	6(1)
N(5)	34(1)	46(1)	36(1)	10(1)	12(1)	6(1)
N(6)	40(1)	43(1)	40(1)	11(1)	16(1)	7(1)
N(7)	77(2)	42(1)	60(2)	19(1)	18(1)	23(1)
N(8)	49(1)	48(1)	40(1)	18(1)	14(1)	18(1)
N(9)	60(2)	46(1)	44(1)	19(1)	14(1)	22(1)
N(10)	55(2)	57(2)	45(1)	23(1)	18(1)	11(1)
C(1)	63(2)	53(2)	70(2)	26(2)	23(2)	29(2)
C(2)	35(1)	50(2)	50(2)	13(1)	10(1)	16(1)
C(3)	44(2)	61(2)	69(2)	11(2)	24(2)	22(1)
C(4)	46(2)	71(2)	68(2)	11(2)	32(2)	10(2)
C(5)	50(2)	61(2)	51(2)	20(1)	21(1)	5(1)
C(6)	31(1)	43(1)	39(1)	13(1)	7(1)	6(1)
C(7)	44(2)	42(2)	55(2)	21(1)	15(1)	10(1)
C(8)	45(2)	61(2)	53(2)	22(2)	2(1)	17(1)
C(9)	34(1)	62(2)	43(2)	10(1)	1(1)	9(1)
C(10)	67(2)	97(3)	42(2)	19(2)	7(2)	11(2)
C(11)	85(3)	104(3)	47(2)	-8(2)	13(2)	18(3)
C(12)	63(2)	69(2)	62(2)	-21(2)	12(2)	11(2)
C(13)	42(2)	47(2)	62(2)	-3(1)	10(1)	3(1)
C(14)	70(2)	39(2)	89(3)	10(2)	22(2)	5(2)
C(15)	125(4)	67(2)	109(3)	56(2)	65(3)	37(2)
C(16)	70(2)	51(2)	76(2)	16(2)	29(2)	30(2)
C(17)	39(1)	39(1)	39(1)	12(1)	13(1)	10(1)
C(18)	36(1)	38(1)	37(1)	11(1)	14(1)	9(1)
C(19)	35(1)	40(1)	43(1)	11(1)	13(1)	7(1)
C(20)	43(2)	57(2)	47(2)	14(1)	11(1)	8(1)
C(21)	39(2)	62(2)	58(2)	16(2)	3(1)	6(1)
C(22)	31(2)	59(2)	76(2)	21(2)	17(2)	6(1)
C(23)	44(2)	55(2)	59(2)	18(1)	24(1)	8(1)
C(24)	37(1)	37(1)	49(2)	12(1)	15(1)	6(1)
C(25)	91(3)	64(2)	64(2)	22(2)	14(2)	43(2)
C(26)	59(2)	55(2)	49(2)	23(1)	13(1)	24(2)
C(27)	77(2)	83(3)	51(2)	31(2)	10(2)	32(2)
C(28)	82(3)	90(3)	40(2)	16(2)	7(2)	27(2)
C(29)	76(2)	64(2)	45(2)	5(2)	18(2)	23(2)
C(30)	52(2)	45(2)	43(2)	11(1)	14(1)	14(1)
C(31)	75(2)	42(2)	53(2)	11(1)	13(2)	21(2)
C(32)	65(2)	71(2)	70(2)	24(2)	25(2)	35(2)
C(33)	43(2)	75(2)	45(2)	16(2)	11(1)	12(2)
C(34)	59(2)	105(3)	71(2)	24(2)	30(2)	8(2)
C(35)	73(3)	139(5)	76(3)	48(3)	34(2)	-7(3)
C(36)	71(3)	97(3)	76(3)	51(2)	18(2)	-7(2)
C(37)	62(2)	62(2)	63(2)	33(2)	14(2)	-2(2)
C(38)	108(3)	49(2)	118(4)	45(2)	42(3)	18(2)
C(39)	119(4)	58(2)	76(3)	8(2)	25(2)	44(2)
C(40)	97(3)	58(2)	59(2)	32(2)	19(2)	31(2)
Cl(1)	122(4)	90(3)	74(3)	19(2)	15(2)	67(3)
O(3)	213(9)	165(6)	81(4)	0(4)	74(5)	70(6)
O(4)	120(6)	288(12)	210(9)	74(8)	69(6)	134(7)
O(5)	107(5)	112(5)	167(6)	67(4)	-13(4)	-21(4)
O(6)	168(8)	107(5)	104(4)	62(4)	23(4)	50(4)
Cl(1A)	52(3)	41(3)	44(3)	14(2)	23(3)	16(2)
Cl(2)	77(2)	49(1)	52(1)	15(1)	20(1)	12(1)
O(7)	176(7)	131(7)	50(3)	19(3)	27(3)	-28(5)

O(8)	68(2)	55(2)	101(3)	7(2)	11(2)	20(2)
O(9)	110(5)	200(7)	73(3)	58(4)	28(3)	-20(5)
O(10)	160(6)	75(4)	274(9)	79(5)	81(6)	61(4)
Cl(2A)	70(3)	59(2)	54(2)	14(1)	25(2)	15(2)
O(11)	140(7)	112(6)	108(5)	13(4)	3(5)	73(5)
C(41)	76(7)	114(10)	109(9)	6(8)	16(6)	28(7)
C(42)	77(6)	79(6)	98(7)	13(5)	0(5)	38(5)
C(43)	98(9)	106(10)	124(10)	32(8)	2(8)	21(7)

Tabelle 8.18.10

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\text{BzImCOO})\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (11).**

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	9379	547	-1163	70
H(1B)	9792	1523	-227	70
H(3)	10550	1329	-2005	69
H(4)	10987	2715	-2643	75
H(5)	10297	4270	-2348	65
H(7A)	9445	5310	-697	56
H(7B)	8909	5125	-1736	56
H(8A)	7070	4379	-2489	66
H(8B)	6182	3845	-2082	66
H(10)	6867	2807	-3889	89
H(11)	6963	999	-4483	106
H(12)	7185	-122	-3570	92
H(14A)	6551	109	-1717	85
H(14B)	7559	-241	-2004	85
H(15A)	8087	-63	-278	131
H(15B)	7145	550	-181	131
H(15C)	8422	1158	418	131
H(16A)	8091	5584	-58	95
H(16B)	6790	5013	-600	95
H(16C)	7514	5868	-925	95
H(20)	4520	2018	-1711	61
H(21)	2687	1680	-1648	69
H(22)	2340	1806	-298	68
H(23)	3821	2340	1059	63
H(25A)	9157	2564	3656	86
H(25B)	8450	1934	4141	86
H(27)	9225	3550	5658	83
H(28)	9158	5303	6438	89
H(29)	8241	6330	5647	77
H(31A)	7020	6327	4134	70
H(31B)	7941	6278	3645	70
H(32A)	4756	4476	2491	79
H(32B)	5242	5345	3481	79
H(34)	4264	4101	4235	96
H(35)	4228	2556	4710	116
H(36)	5223	1322	4260	99
H(38A)	6690	959	3506	106
H(38B)	5962	809	2513	106
H(39A)	7988	629	2475	128
H(39B)	8445	1646	2165	128
H(39C)	7170	913	1706	128
H(40A)	5822	5036	1664	103
H(40B)	7101	5757	2134	103
H(40C)	6134	6232	2392	103
H(41A)	-467	78	3725	164
H(41B)	751	-47	4134	164
H(41C)	619	1089	3976	164
H(43A)	776	-121	5770	179
H(43B)	-547	-519	5283	179
H(43C)	-5	517	6182	179

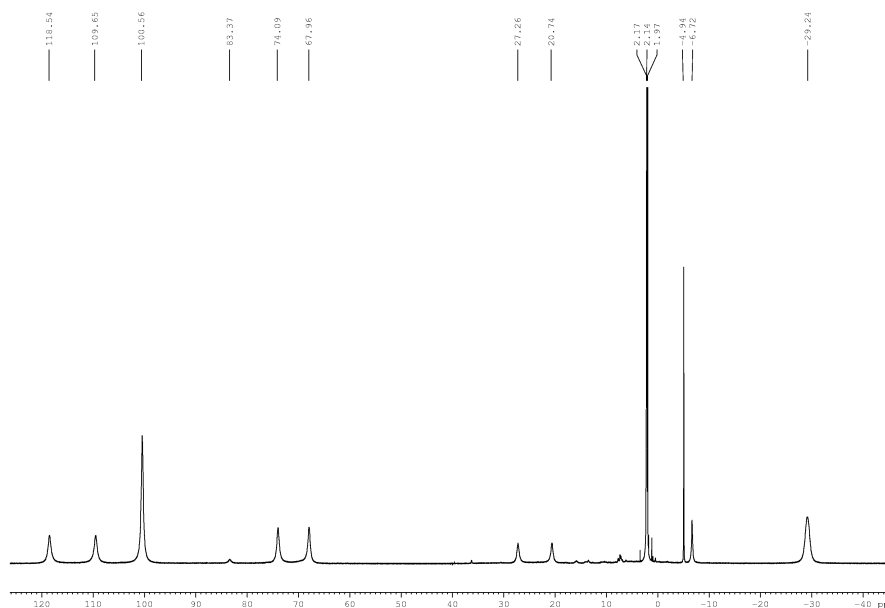


Abbildung 8.18.1: NMR-Spektrum für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (11)

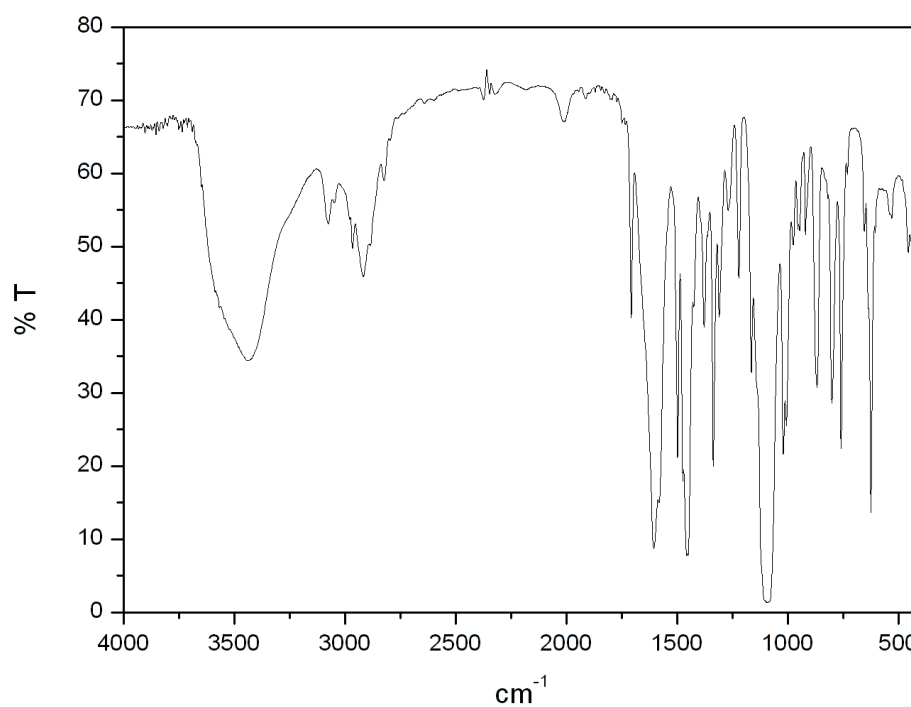


Abbildung 8.18.2: IR-Spektrum für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{BzImCOO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (11)

### 8.19 $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12)

**Tabelle 8.19.1** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12).

Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_{10}\text{O}_{12}$	
Molmasse	1013.42	
Temperatur	193(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$	
Zelldimensionen	$a = 16.8104(13)$ Å $b = 16.8790(10)$ Å $c = 17.6438(13)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 116.042(8)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4498.0(5) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.496 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.835 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.67 x 0.56 x 0.32 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.61 bis 25.68°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	43494	
Unabhängige Reflexe	8499 ( $R_{\text{int}} = 0.0442$ )	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.78916 und 0.59098	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen $F^2$	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	8499 / 213 / 655	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0382$ , $wR_2 = 0.1017$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0474$ , $wR_2 = 0.1052$	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.074P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.019	
Größtes Maximum und Minimum	1.148 und -0.391 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach  $F^2$  mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte  $wR_2$  und alle GooF's basieren auf  $F^2$ . Die konventionellen R-Werte  $R_1$  basieren auf  $F$ , wobei  $F$  für negative  $F^2$  gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von  $R(\text{obs})$  etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf  $F^2$  bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf  $F$  basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Zwei unabhängige Dikationen mit 1 -Symmetrie. Die Anionen sind fehlgeordnet. In der Packung befinden sich mehrere Hohlräume, welche teils partiell mit teils fehlgeordneten Lösemittelmolekülen besetzt sind. Eine genaue Zuordnung ist weder analytisch noch kristallographisch möglich. Deshalb wurde für die Verfeinerung ein mit der Option "SQUEEZE" im Programm "PLATON" korrigierter Datensatz verwendet. Achtung! Die obigen Angaben wie Summenformel, Dichte etc. beziehen sich auf die lösemittelfreie Struktur. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert ( $\text{CH}_3$ -Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$\text{GooF} = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

$n$  = Zahl der Reflexe;  $p$  = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 8.19.2

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12).

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	886(1)	4347(1)	6968(1)	20(1)
O(1)	-120(1)	3609(1)	6429(1)	26(1)
O(2)	-1373(1)	3436(1)	5251(1)	30(1)
N(1)	1864(1)	3651(1)	6898(1)	24(1)
N(2)	1287(1)	3862(1)	8048(1)	23(1)
N(3)	222(2)	5090(1)	7432(1)	26(1)
N(4)	1834(1)	5065(1)	7511(1)	23(1)
N(5)	422(1)	4777(1)	5850(1)	20(1)
C(1)	2128(2)	3044(2)	7587(2)	30(1)
C(2)	1969(2)	3351(1)	8305(2)	26(1)
C(3)	2414(2)	3134(2)	9143(2)	33(1)
C(4)	2139(2)	3453(2)	9711(2)	37(1)
C(5)	1431(2)	3971(2)	9444(2)	35(1)
C(6)	1010(2)	4164(2)	8597(2)	26(1)
C(7)	207(2)	4672(2)	8174(2)	31(1)
C(8)	764(2)	5837(2)	7713(2)	33(1)
C(9)	1714(2)	5675(1)	7940(2)	26(1)
C(10)	2430(2)	6106(2)	8503(2)	34(1)
C(11)	3269(2)	5904(2)	8609(2)	37(1)
C(12)	3385(2)	5276(2)	8162(2)	32(1)
C(13)	2650(2)	4862(2)	7616(2)	26(1)
C(14)	2630(2)	4194(2)	7053(2)	30(1)
C(15)	1621(2)	3232(2)	6087(2)	35(1)
C(16)	-704(2)	5317(2)	6853(2)	36(1)
C(17)	-650(2)	3762(1)	5666(2)	23(1)
C(18)	-329(2)	4415(1)	5287(2)	20(1)
C(19)	741(2)	5366(1)	5545(2)	21(1)
Fe(2)	-480(1)	469(1)	8030(1)	28(1)
O(3)	784(1)	165(1)	8462(1)	33(1)
O(4)	1980(2)	-88(2)	9663(2)	51(1)
N(6)	-1039(2)	-617(1)	7553(2)	36(1)
N(7)	-559(2)	622(1)	6941(2)	28(1)
N(8)	-223(2)	1672(1)	8140(2)	36(1)
N(9)	-1676(2)	801(2)	7575(2)	34(1)
N(10)	-267(2)	242(2)	9163(2)	34(1)
C(20)	-970(3)	-736(2)	6742(2)	43(1)
C(21)	-869(2)	35(2)	6373(2)	32(1)
C(22)	-983(2)	145(2)	5556(2)	39(1)
C(23)	-783(2)	874(2)	5330(2)	43(1)
C(24)	-472(2)	1480(2)	5918(2)	40(1)
C(25)	-356(2)	1335(2)	6730(2)	31(1)
C(26)	62(2)	1875(2)	7473(2)	38(1)
C(27)	-1074(2)	2082(2)	7973(3)	55(1)
C(28)	-1855(2)	1582(2)	7465(2)	43(1)
C(29)	-2705(2)	1854(2)	6956(2)	54(1)
C(30)	-3367(2)	1305(3)	6566(2)	56(1)
C(31)	-3180(2)	506(3)	6666(2)	50(1)
C(32)	-2322(2)	266(2)	7179(2)	40(1)
C(33)	-1993(2)	-562(2)	7387(2)	46(1)
C(34)	-633(3)	-1325(2)	8087(2)	52(1)
C(35)	465(2)	1957(2)	8962(2)	46(1)
C(36)	1176(2)	12(2)	9242(2)	36(1)
C(37)	566(2)	-1(2)	9663(2)	34(1)
C(38)	-836(2)	243(2)	9519(2)	36(1)
Cl(1)	28(1)	-2316(1)	6053(1)	45(1)
O(5)	-673(3)	-1901(2)	5402(2)	85(1)
O(6)	343(6)	-2938(4)	5794(4)	124(3)
O(7)	644(3)	-1659(3)	6408(4)	87(2)
O(8)	-242(4)	-2533(3)	6680(4)	91(2)
O(16)	634(9)	-2590(11)	5716(10)	123(7)
O(17)	505(6)	-2133(6)	6877(5)	65(3)

---

O(18)	-462(9)	-3040(7)	5997(8)	129(7)
C1(2)	903(2)	6268(2)	10162(1)	56(1)
O(9)	276(4)	5598(3)	9899(4)	87(2)
O(10)	1086(5)	6423(4)	11008(3)	81(2)
O(11)	1684(4)	5997(5)	10132(5)	101(3)
O(12)	495(5)	6893(6)	9615(6)	126(4)
C1(3)	1088(3)	6599(3)	10190(3)	68(1)
O(19)	1895(7)	6879(7)	10775(8)	120(5)
O(110)	677(9)	6307(8)	10690(8)	96(4)
O(111)	1229(14)	5967(11)	9787(12)	198(10)
O(112)	616(13)	7181(11)	9695(14)	194(12)

---

Tabelle 8.19.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für  $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12).

Fe(1)–N(4)	1.893(2)	N(6)–C(34)	1.490(4)
Fe(1)–N(2)	1.904(2)	N(6)–C(20)	1.499(4)
Fe(1)–N(5)	1.918(2)	N(6)–C(33)	1.502(4)
Fe(1)–O(1)	1.9763(18)	N(7)–C(21)	1.340(4)
Fe(1)–N(1)	2.067(2)	N(7)–C(25)	1.348(3)
Fe(1)–N(3)	2.071(2)	N(8)–C(35)	1.484(4)
O(1)–C(17)	1.273(3)	N(8)–C(26)	1.492(4)
O(2)–C(17)	1.239(3)	N(8)–C(27)	1.498(4)
N(1)–C(15)	1.484(3)	N(9)–C(28)	1.348(4)
N(1)–C(1)	1.500(3)	N(9)–C(32)	1.347(4)
N(1)–C(14)	1.505(3)	N(10)–C(38)	1.354(4)
N(2)–C(6)	1.345(3)	N(10)–C(37)	1.351(4)
N(2)–C(2)	1.344(3)	C(20)–C(21)	1.498(4)
N(3)–C(16)	1.489(4)	C(21)–C(22)	1.382(4)
N(3)–C(7)	1.497(3)	C(22)–C(23)	1.379(5)
N(3)–C(8)	1.506(3)	C(23)–C(24)	1.386(5)
N(4)–C(13)	1.345(3)	C(24)–C(25)	1.380(4)
N(4)–C(9)	1.345(3)	C(25)–C(26)	1.495(4)
N(5)–C(19)	1.349(3)	C(27)–C(28)	1.486(5)
N(5)–C(18)	1.361(3)	C(28)–C(29)	1.390(5)
C(1)–C(2)	1.499(4)	C(29)–C(30)	1.378(6)
C(2)–C(3)	1.381(4)	C(30)–C(31)	1.379(6)
C(3)–C(4)	1.384(5)	C(31)–C(32)	1.385(5)
C(4)–C(5)	1.382(4)	C(32)–C(33)	1.488(5)
C(5)–C(6)	1.384(4)	C(36)–C(37)	1.506(4)
C(6)–C(7)	1.493(4)	C(37)–C(38)#2	1.373(4)
C(8)–C(9)	1.490(4)	C(38)–C(37)#2	1.373(4)
C(9)–C(10)	1.384(4)	Cl(1)–O(6)	1.343(4)
C(10)–C(11)	1.380(5)	Cl(1)–O(17)	1.353(7)
C(11)–C(12)	1.386(4)	Cl(1)–O(5)	1.418(3)
C(12)–C(13)	1.378(4)	Cl(1)–O(8)	1.415(4)
C(13)–C(14)	1.494(4)	Cl(1)–O(18)	1.452(8)
C(17)–C(18)	1.507(3)	Cl(1)–O(16)	1.463(10)
C(18)–C(19)#1	1.371(4)	Cl(1)–O(7)	1.458(5)
C(19)–C(18)#1	1.371(4)	Cl(2)–O(12)	1.388(7)
Fe(2)–N(7)	1.886(2)	Cl(2)–O(10)	1.410(6)
Fe(2)–N(9)	1.893(3)	Cl(2)–O(11)	1.414(6)
Fe(2)–N(10)	1.907(2)	Cl(2)–O(9)	1.474(6)
Fe(2)–O(3)	1.985(2)	Cl(3)–O(112)	1.323(14)
Fe(2)–N(6)	2.062(2)	Cl(3)–O(111)	1.359(14)
Fe(2)–N(8)	2.067(2)	Cl(3)–O(19)	1.378(11)
O(3)–C(36)	1.265(4)	Cl(3)–O(110)	1.425(11)
O(4)–C(36)	1.236(4)		
N(4)–Fe(1)–N(2)	85.34(9)	C(14)–N(1)–Fe(1)	106.46(15)
N(4)–Fe(1)–N(5)	98.66(9)	C(6)–N(2)–C(2)	120.9(2)
N(2)–Fe(1)–N(5)	175.99(9)	C(6)–N(2)–Fe(1)	118.35(17)
N(4)–Fe(1)–O(1)	177.99(8)	C(2)–N(2)–Fe(1)	119.25(18)
N(2)–Fe(1)–O(1)	93.61(8)	C(16)–N(3)–C(7)	107.9(2)
N(5)–Fe(1)–O(1)	82.40(8)	C(16)–N(3)–C(8)	108.1(2)
N(4)–Fe(1)–N(1)	83.06(9)	C(7)–N(3)–C(8)	110.3(2)
N(2)–Fe(1)–N(1)	82.75(9)	C(16)–N(3)–Fe(1)	117.84(17)
N(5)–Fe(1)–N(1)	97.37(9)	C(7)–N(3)–Fe(1)	106.19(15)
O(1)–Fe(1)–N(1)	98.52(8)	C(8)–N(3)–Fe(1)	106.46(16)
N(4)–Fe(1)–N(3)	83.83(9)	C(13)–N(4)–C(9)	120.9(2)
N(2)–Fe(1)–N(3)	83.14(9)	C(13)–N(4)–Fe(1)	119.17(17)
N(5)–Fe(1)–N(3)	97.54(8)	C(9)–N(4)–Fe(1)	118.29(18)
O(1)–Fe(1)–N(3)	94.35(8)	C(19)–N(5)–C(18)	116.4(2)
N(1)–Fe(1)–N(3)	161.44(9)	C(19)–N(5)–Fe(1)	129.47(17)
C(17)–O(1)–Fe(1)	115.75(15)	C(18)–N(5)–Fe(1)	114.15(16)
C(15)–N(1)–C(1)	108.2(2)	N(1)–C(1)–C(2)	110.4(2)
C(15)–N(1)–C(14)	108.4(2)	N(2)–C(2)–C(3)	120.8(3)
C(1)–N(1)–C(14)	110.1(2)	N(2)–C(2)–C(1)	112.3(2)
C(15)–N(1)–Fe(1)	116.06(17)	C(3)–C(2)–C(1)	126.8(2)
C(1)–N(1)–Fe(1)	107.53(16)	C(2)–C(3)–C(4)	118.4(3)

C(5)-C(4)-C(3)	120.7(3)	N(7)-C(21)-C(22)	120.7(3)
C(6)-C(5)-C(4)	118.2(3)	N(7)-C(21)-C(20)	113.5(3)
N(2)-C(6)-C(5)	120.9(3)	C(22)-C(21)-C(20)	125.4(3)
N(2)-C(6)-C(7)	112.4(2)	C(23)-C(22)-C(21)	118.8(3)
C(5)-C(6)-C(7)	126.6(3)	C(22)-C(23)-C(24)	120.1(3)
C(6)-C(7)-N(3)	110.4(2)	C(25)-C(24)-C(23)	118.7(3)
C(9)-C(8)-N(3)	111.0(2)	N(7)-C(25)-C(24)	120.5(3)
N(4)-C(9)-C(10)	120.5(3)	N(7)-C(25)-C(26)	112.4(3)
N(4)-C(9)-C(8)	113.4(2)	C(24)-C(25)-C(26)	126.9(3)
C(10)-C(9)-C(8)	126.1(2)	N(8)-C(26)-C(25)	111.2(2)
C(9)-C(10)-C(11)	118.9(3)	C(28)-C(27)-N(8)	111.7(3)
C(12)-C(11)-C(10)	120.2(3)	N(9)-C(28)-C(29)	121.2(3)
C(13)-C(12)-C(11)	118.5(3)	N(9)-C(28)-C(27)	112.8(3)
N(4)-C(13)-C(12)	121.0(2)	C(29)-C(28)-C(27)	126.0(3)
N(4)-C(13)-C(14)	112.2(2)	C(30)-C(29)-C(28)	118.4(4)
C(12)-C(13)-C(14)	126.8(3)	C(31)-C(30)-C(29)	120.4(3)
C(13)-C(14)-N(1)	110.3(2)	C(30)-C(31)-C(32)	118.9(3)
O(2)-C(17)-O(1)	125.8(2)	N(9)-C(32)-C(31)	120.9(3)
O(2)-C(17)-C(18)	120.8(2)	N(9)-C(32)-C(33)	112.0(3)
O(1)-C(17)-C(18)	113.4(2)	C(31)-C(32)-C(33)	127.1(3)
N(5)-C(18)-C(19)#1	122.1(2)	C(32)-C(33)-N(6)	110.7(2)
N(5)-C(18)-C(17)	113.8(2)	O(4)-C(36)-O(3)	126.2(3)
C(19)#1-C(18)-C(17)	124.2(2)	O(4)-C(36)-C(37)	120.3(3)
N(5)-C(19)-C(18)#1	121.6(2)	O(3)-C(36)-C(37)	113.5(3)
N(7)-Fe(2)-N(9)	86.57(10)	N(10)-C(37)-C(38)#2	123.1(3)
N(7)-Fe(2)-N(10)	172.82(10)	N(10)-C(37)-C(36)	114.1(3)
N(9)-Fe(2)-N(10)	100.38(11)	C(38)#2-C(37)-C(36)	122.8(3)
N(7)-Fe(2)-O(3)	90.59(9)	N(10)-C(38)-C(37)#2	120.9(3)
N(9)-Fe(2)-O(3)	176.59(10)	O(6)-Cl(1)-O(17)	114.1(5)
N(10)-Fe(2)-O(3)	82.53(9)	O(6)-Cl(1)-O(5)	115.0(3)
N(7)-Fe(2)-N(6)	83.65(10)	O(17)-Cl(1)-O(5)	130.3(4)
N(9)-Fe(2)-N(6)	83.18(11)	O(6)-Cl(1)-O(8)	112.0(4)
N(10)-Fe(2)-N(6)	95.30(10)	O(17)-Cl(1)-O(8)	57.4(5)
O(3)-Fe(2)-N(6)	98.38(10)	O(5)-Cl(1)-O(8)	108.9(3)
N(7)-Fe(2)-N(8)	83.03(10)	O(6)-Cl(1)-O(18)	67.4(8)
N(9)-Fe(2)-N(8)	83.60(10)	O(17)-Cl(1)-O(18)	108.5(6)
N(10)-Fe(2)-N(8)	99.45(11)	O(5)-Cl(1)-O(18)	96.7(5)
O(3)-Fe(2)-N(8)	94.20(9)	O(8)-Cl(1)-O(18)	57.9(6)
N(6)-Fe(2)-N(8)	161.73(11)	O(6)-Cl(1)-O(16)	33.4(7)
C(36)-O(3)-Fe(2)	115.33(18)	O(17)-Cl(1)-O(16)	108.6(7)
C(34)-N(6)-C(20)	106.9(3)	O(5)-Cl(1)-O(16)	107.8(6)
C(34)-N(6)-C(33)	109.0(3)	O(8)-Cl(1)-O(16)	139.1(7)
C(20)-N(6)-C(33)	110.2(3)	O(18)-Cl(1)-O(16)	100.5(8)
C(34)-N(6)-Fe(2)	117.0(2)	O(6)-Cl(1)-O(7)	115.4(5)
C(20)-N(6)-Fe(2)	107.34(17)	O(17)-Cl(1)-O(7)	52.5(5)
C(33)-N(6)-Fe(2)	106.34(19)	O(5)-Cl(1)-O(7)	98.7(3)
C(21)-N(7)-C(25)	121.1(2)	O(8)-Cl(1)-O(7)	105.8(3)
C(21)-N(7)-Fe(2)	119.39(19)	O(18)-Cl(1)-O(7)	160.8(5)
C(25)-N(7)-Fe(2)	119.39(19)	O(16)-Cl(1)-O(7)	85.6(8)
C(35)-N(8)-C(26)	108.3(2)	O(12)-Cl(2)-O(10)	113.9(6)
C(35)-N(8)-C(27)	108.0(2)	O(12)-Cl(2)-O(11)	113.8(6)
C(26)-N(8)-C(27)	110.4(3)	O(10)-Cl(2)-O(11)	109.0(4)
C(35)-N(8)-Fe(2)	116.8(2)	O(12)-Cl(2)-O(9)	107.3(4)
C(26)-N(8)-Fe(2)	106.20(17)	O(10)-Cl(2)-O(9)	105.6(4)
C(27)-N(8)-Fe(2)	107.08(19)	O(11)-Cl(2)-O(9)	106.7(5)
C(28)-N(9)-C(32)	120.2(3)	O(112)-Cl(3)-O(111)	115.4(11)
C(28)-N(9)-Fe(2)	118.6(2)	O(112)-Cl(3)-O(19)	110.3(10)
C(32)-N(9)-Fe(2)	119.0(2)	O(111)-Cl(3)-O(19)	108.7(10)
C(38)-N(10)-C(37)	116.0(3)	O(112)-Cl(3)-O(110)	110.6(10)
C(38)-N(10)-Fe(2)	129.8(2)	O(111)-Cl(3)-O(110)	107.2(10)
C(37)-N(10)-Fe(2)	114.10(19)	O(19)-Cl(3)-O(110)	103.9(8)
N(6)-C(20)-C(21)	111.6(2)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x, -y+1, -z+1      #2 -x, -y, -z+2



**Tabelle 8.19.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12).**  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	21(1)	19(1)	17(1)	2(1)	7(1)	0(1)
O(1)	27(1)	24(1)	23(1)	4(1)	8(1)	-3(1)
O(2)	28(1)	30(1)	26(1)	1(1)	8(1)	-10(1)
N(1)	25(1)	24(1)	22(1)	0(1)	9(1)	2(1)
N(2)	25(1)	20(1)	21(1)	2(1)	9(1)	-3(1)
N(3)	28(1)	27(1)	25(1)	2(1)	13(1)	5(1)
N(4)	26(1)	22(1)	18(1)	3(1)	7(1)	0(1)
N(5)	22(1)	19(1)	19(1)	1(1)	8(1)	0(1)
C(1)	31(1)	25(1)	32(2)	5(1)	13(1)	6(1)
C(2)	26(1)	20(1)	28(1)	3(1)	8(1)	-3(1)
C(3)	29(1)	30(1)	28(2)	9(1)	2(1)	-1(1)
C(4)	41(2)	41(2)	19(1)	7(1)	4(1)	-7(1)
C(5)	42(2)	37(1)	24(1)	1(1)	14(1)	-6(1)
C(6)	31(1)	26(1)	24(1)	0(1)	13(1)	-4(1)
C(7)	35(2)	34(1)	30(1)	2(1)	20(1)	3(1)
C(8)	38(2)	23(1)	37(2)	-3(1)	17(1)	2(1)
C(9)	37(1)	19(1)	24(1)	2(1)	14(1)	-1(1)
C(10)	45(2)	28(1)	29(2)	-6(1)	14(1)	-12(1)
C(11)	39(2)	37(2)	27(2)	-1(1)	7(1)	-16(1)
C(12)	26(1)	37(1)	28(2)	4(1)	7(1)	-6(1)
C(13)	26(1)	26(1)	24(1)	6(1)	10(1)	-1(1)
C(14)	26(1)	31(1)	35(2)	3(1)	16(1)	0(1)
C(15)	41(2)	33(1)	30(2)	-6(1)	16(1)	6(1)
C(16)	27(1)	43(2)	36(2)	2(1)	11(1)	11(1)
C(17)	26(1)	21(1)	22(1)	0(1)	11(1)	-1(1)
C(18)	21(1)	18(1)	21(1)	-1(1)	9(1)	0(1)
C(19)	23(1)	18(1)	22(1)	-1(1)	8(1)	-2(1)
Fe(2)	29(1)	32(1)	27(1)	-7(1)	16(1)	-6(1)
O(3)	37(1)	38(1)	32(1)	-2(1)	21(1)	-1(1)
O(4)	35(1)	84(2)	43(1)	6(1)	23(1)	7(1)
N(6)	45(1)	35(1)	31(1)	-4(1)	19(1)	-13(1)
N(7)	29(1)	28(1)	31(1)	0(1)	16(1)	0(1)
N(8)	30(1)	32(1)	45(2)	-11(1)	16(1)	-3(1)
N(9)	29(1)	49(1)	29(1)	-11(1)	16(1)	-7(1)
N(10)	32(1)	46(1)	27(1)	-10(1)	15(1)	-9(1)
C(20)	67(2)	31(1)	40(2)	-10(1)	32(2)	-12(1)
C(21)	34(2)	32(1)	31(2)	-4(1)	17(1)	-1(1)
C(22)	44(2)	44(2)	30(2)	-2(1)	16(1)	7(1)
C(23)	40(2)	57(2)	32(2)	15(1)	16(2)	13(2)
C(24)	37(2)	39(2)	42(2)	17(1)	17(1)	8(1)
C(25)	26(1)	28(1)	40(2)	6(1)	14(1)	4(1)
C(26)	36(2)	29(1)	45(2)	3(1)	14(1)	-4(1)
C(27)	38(2)	45(2)	80(3)	-25(2)	24(2)	3(1)
C(28)	36(2)	50(2)	49(2)	-12(1)	24(2)	2(1)
C(29)	41(2)	67(2)	56(2)	-10(2)	24(2)	11(2)
C(30)	32(2)	93(3)	44(2)	-10(2)	19(2)	5(2)
C(31)	30(2)	87(3)	34(2)	-12(2)	16(2)	-16(2)
C(32)	35(2)	61(2)	30(2)	-10(1)	20(1)	-16(1)
C(33)	45(2)	57(2)	38(2)	-8(1)	20(2)	-23(2)
C(34)	69(2)	39(2)	47(2)	4(1)	23(2)	-14(2)
C(35)	43(2)	42(2)	52(2)	-21(1)	18(2)	-12(1)
C(36)	36(2)	44(2)	36(2)	-3(1)	22(1)	-1(1)
C(37)	31(2)	44(2)	32(2)	-8(1)	17(1)	-7(1)
C(38)	29(1)	51(2)	31(2)	-9(1)	16(1)	-6(1)
Cl(1)	60(1)	40(1)	34(1)	0(1)	19(1)	5(1)
O(5)	116(3)	76(2)	53(2)	16(2)	27(2)	44(2)
O(6)	190(7)	92(5)	86(4)	-15(3)	57(5)	84(5)
O(7)	61(3)	104(4)	80(4)	-18(3)	16(3)	-21(3)
O(8)	146(5)	62(3)	96(4)	40(3)	82(4)	41(3)
O(16)	117(10)	157(15)	139(12)	43(10)	95(10)	70(10)
O(17)	62(6)	78(7)	38(5)	-18(4)	5(4)	12(5)
O(18)	143(12)	102(9)	86(9)	41(7)	-1(8)	-69(8)
Cl(2)	46(1)	77(2)	32(1)	-5(1)	6(1)	9(1)
O(9)	64(3)	94(4)	89(4)	-35(3)	20(3)	-10(3)

O(10)	103(5)	74(3)	42(3)	-22(2)	10(3)	35(3)
O(11)	59(3)	174(7)	80(4)	5(4)	39(3)	24(4)
O(12)	61(4)	141(6)	115(6)	80(5)	-19(4)	-4(4)
Cl(3)	62(2)	75(3)	59(2)	-31(2)	20(2)	-14(2)
O(19)	92(8)	95(7)	118(9)	16(7)	-5(7)	-2(6)
O(110)	130(11)	94(8)	93(9)	8(7)	77(9)	3(8)
O(111)	300(2)	179(15)	148(14)	-75(12)	135(15)	-10(15)
O(112)	207(19)	188(17)	197(18)	114(14)	98(14)	29(14)

Tabelle 8.19.5

H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  
 $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\text{pn}dc)\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (12)$ .

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2763	2913	7790	35
H(1B)	1781	2553	7362	35
H(3)	2896	2773	9324	39
H(4)	2440	3315	10291	45
H(5)	1239	4189	9832	42
H(7A)	187	5067	8580	37
H(7B)	-331	4339	7984	37
H(8A)	533	6233	7254	39
H(8B)	711	6059	8208	39
H(10)	2346	6534	8810	41
H(11)	3767	6196	8991	44
H(12)	3960	5134	8230	39
H(14A)	3192	3893	7318	36
H(14B)	2574	4407	6509	36
H(15A)	2125	2915	6124	52
H(15B)	1463	3620	5631	52
H(15C)	1115	2883	5972	52
H(16A)	-1074	4841	6677	54
H(16B)	-713	5582	6355	54
H(16C)	-934	5677	7145	54
H(19)	1263	5636	5916	26
H(20A)	-1508	-1010	6332	51
H(20B)	-454	-1079	6845	51
H(22)	-1195	-273	5156	47
H(23)	-859	961	4770	52
H(24)	-341	1986	5765	48
H(26A)	714	1833	7709	46
H(26B)	-106	2429	7289	46
H(27A)	-1080	2214	8517	66
H(27B)	-1111	2584	7669	66
H(29)	-2826	2406	6879	65
H(30)	-3955	1478	6225	67
H(31)	-3633	126	6389	60
H(33A)	-2354	-915	6911	55
H(33B)	-2057	-742	7892	55
H(34A)	-916	-1806	7774	79
H(34B)	-717	-1296	8602	79
H(34C)	2	-1340	8238	79
H(35A)	1030	1698	9084	69
H(35B)	288	1830	9409	69
H(35C)	532	2532	8938	69
H(38)	-1429	412	9197	43

**Tabelle 8.19.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12).**

Summenformel	$\text{C}_{38.50}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_{10}\text{O}_{15}$	
Molmasse	1065.41	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Zelldimensionen	$a = 16.9552(12)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.8572(14)$ Å	$\beta = 116.551(7)^\circ$
	$c = 17.7885(13)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$4548.1(6)$ Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.556 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.834 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.67 x 0.56 x 0.32 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.60 bis 25.68°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	41088	
Unabhängige Reflexe	8615 (Rint = 0.0673)	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Max. und min. Transmission	0.82646 und 0.72775	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	Parameter aus RSA 0461	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	8615 / 214 / 709	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0431, wR2 = 0.1051	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0779, wR2 = 0.1145	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0710\text{P})^2]$ mit $\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.845	
Größtes Maximum und Minimum	0.534 und -0.346 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$\text{GooF} = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

**Tabelle 8.19.7**

**Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12).**

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	896(1)	4357(1)	6966(1)	30(1)
O(1)	-107(2)	3623(1)	6435(2)	39(1)
O(2)	-1360(2)	3451(2)	5265(2)	44(1)
N(1)	1860(2)	3657(2)	6897(2)	37(1)
N(2)	1298(2)	3868(2)	8039(2)	35(1)
N(3)	250(2)	5106(2)	7432(2)	40(1)
N(4)	1846(2)	5070(2)	7505(2)	34(1)
N(5)	425(2)	4784(2)	5851(2)	30(1)
C(1)	2113(3)	3045(2)	7575(3)	45(1)
C(2)	1961(3)	3351(2)	8289(2)	39(1)
C(3)	2398(3)	3119(3)	9125(3)	51(1)
C(4)	2131(4)	3436(3)	9683(3)	60(1)
C(5)	1444(3)	3956(3)	9426(3)	55(1)
C(6)	1027(3)	4170(2)	8586(2)	42(1)
C(7)	242(3)	4692(3)	8174(3)	49(1)
C(8)	791(3)	5843(2)	7709(3)	49(1)
C(9)	1734(3)	5683(2)	7937(2)	40(1)
C(10)	2456(3)	6101(3)	8495(3)	53(1)
C(11)	3277(4)	5898(3)	8606(3)	57(1)
C(12)	3389(3)	5269(3)	8157(3)	53(1)
C(13)	2655(3)	4860(2)	7617(2)	38(1)
C(14)	2626(3)	4196(2)	7055(3)	45(1)
C(15)	1610(3)	3240(3)	6081(3)	55(1)
C(16)	-667(3)	5337(3)	6859(3)	59(1)
C(17)	-641(3)	3775(2)	5672(2)	34(1)
C(18)	-323(2)	4419(2)	0.5?	30(1)
C(19)	738(3)	5367(2)	5538(2)	32(1)
Fe(2)	-493(1)	448(1)	8033(1)	44(1)
O(3)	756(2)	142(2)	8461(2)	51(1)
O(4)	1945(2)	-147(3)	9648(2)	78(1)
N(6)	-1041(3)	-640(2)	7557(2)	55(1)
N(7)	-581(2)	599(2)	6946(2)	41(1)
N(8)	-248(3)	1652(2)	8129(3)	57(1)
N(9)	-1683(2)	775(2)	7578(2)	52(1)
N(10)	-278(2)	230(2)	9157(2)	50(1)
C(20)	-996(4)	-756(3)	6743(3)	69(2)
C(21)	-887(3)	11(3)	6387(3)	49(1)
C(22)	-1007(4)	129(3)	5570(3)	62(1)
C(23)	-813(4)	851(3)	5351(3)	70(2)
C(24)	-508(3)	1453(3)	5928(3)	63(1)
C(25)	-384(3)	1309(2)	6737(3)	48(1)
C(26)	32(4)	1851(3)	7469(3)	61(1)
C(27)	-1095(4)	2057(3)	7969(5)	88(2)
C(28)	-1864(3)	1547(3)	7463(3)	66(1)
C(29)	-2714(4)	1813(4)	6957(4)	84(2)
C(30)	-3364(4)	1272(5)	6570(4)	90(2)
C(31)	-3181(4)	482(5)	6678(3)	80(2)
C(32)	-2323(3)	234(3)	7192(3)	61(1)
C(33)	-1987(4)	-591(3)	7410(3)	71(2)
C(34)	-630(5)	-1352(3)	8088(4)	84(2)
C(35)	432(4)	1942(3)	8948(4)	80(2)
C(36)	1156(3)	-24(3)	9239(3)	55(1)
C(37)	552(3)	-24(3)	9660(3)	52(1)
C(38)	-828(3)	253(3)	9517(3)	54(1)
Cl(1)	75(1)	-2307(1)	6058(1)	66(1)
O(5)	-591(5)	-1890(3)	5424(3)	167(3)
O(6)	437(8)	-2881(6)	5821(7)	163(5)
O(7)	613(5)	-1609(5)	6359(6)	129(4)
O(8)	-185(8)	-2516(5)	6652(7)	148(4)
O(16)	671(11)	-2551(14)	5759(12)	205(12)
O(17)	503(7)	-2154(7)	6874(5)	80(4)

---

O(18)	-421(11)	-3016(9)	5964(10)	170(9)
C1(2)	923(4)	6362(4)	10143(3)	89(2)
O(9)	305(7)	5691(7)	9875(8)	172(6)
O(10)	1112(9)	6475(7)	10984(6)	149(7)
O(11)	1677(7)	6076(9)	10123(8)	158(6)
O(12)	501(10)	6946(9)	9612(10)	194(9)
C1(3)	1022(7)	6598(7)	10205(7)	146(4)
O(19)	1805(9)	6883(9)	10771(11)	165(7)
O(110)	597(12)	6302(11)	10678(12)	175(9)
O(111)	1104(18)	6001(13)	9777(14)	251(12)
O(112)	522(16)	7197(14)	9755(17)	268(17)
O(13)	2496(10)	-1408(11)	933(11)	113(5)
C(40)	2680(5)	-1990(2)	870(5)	140(3)
C(41)	2860(2)	-1900(2)	1290(2)	160(3)
O(20)	1314(16)	7789(13)	8620(2)	138(11)
O(21)	-2740(2)	3752(2)	3599(2)	69(1)
O(22)	-2528(4)	3803(4)	5977(3)	86(2)

---

Tabelle 8.19.8 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für  $[\{\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12).

Fe(1)–N(4)	1.892(3)	N(6)–C(20)	1.496(5)
Fe(1)–N(2)	1.904(3)	N(6)–C(33)	1.508(7)
Fe(1)–N(5)	1.918(3)	N(7)–C(21)	1.334(5)
Fe(1)–O(1)	1.969(3)	N(7)–C(25)	1.341(5)
Fe(1)–N(1)	2.064(3)	N(8)–C(35)	1.480(7)
Fe(1)–N(3)	2.071(3)	N(8)–C(26)	1.488(6)
O(1)–C(17)	1.277(4)	N(8)–C(27)	1.498(6)
O(2)–C(17)	1.232(5)	N(9)–C(28)	1.332(6)
N(1)–C(15)	1.494(5)	N(9)–C(32)	1.348(6)
N(1)–C(1)	1.497(5)	N(10)–C(37)	1.356(6)
N(1)–C(14)	1.506(5)	N(10)–C(38)	1.349(5)
N(2)–C(2)	1.333(5)	C(20)–C(21)	1.487(6)
N(2)–C(6)	1.347(5)	C(21)–C(22)	1.388(6)
N(3)–C(16)	1.480(6)	C(22)–C(23)	1.363(7)
N(3)–C(8)	1.490(5)	C(23)–C(24)	1.370(7)
N(3)–C(7)	1.500(5)	C(24)–C(25)	1.380(7)
N(4)–C(9)	1.350(5)	C(25)–C(26)	1.485(7)
N(4)–C(13)	1.342(5)	C(27)–C(28)	1.483(8)
N(5)–C(19)	1.350(4)	C(28)–C(29)	1.388(8)
N(5)–C(18)	1.358(5)	C(29)–C(30)	1.357(9)
C(1)–C(2)	1.495(6)	C(30)–C(31)	1.362(9)
C(2)–C(3)	1.389(6)	C(31)–C(32)	1.392(8)
C(3)–C(4)	1.369(7)	C(32)–C(33)	1.488(8)
C(4)–C(5)	1.364(7)	C(36)–C(37)	1.514(6)
C(5)–C(6)	1.385(6)	C(37)–C(38)#2	1.378(6)
C(6)–C(7)	1.488(6)	C(38)–C(37)#2	1.378(6)
C(8)–C(9)	1.488(6)	Cl(1)–O(6)	1.312(6)
C(9)–C(10)	1.377(6)	Cl(1)–O(17)	1.326(8)
C(10)–C(11)	1.360(7)	Cl(1)–O(5)	1.379(5)
C(11)–C(12)	1.391(7)	Cl(1)–O(8)	1.362(7)
C(12)–C(13)	1.370(6)	Cl(1)–O(18)	1.429(10)
C(13)–C(14)	1.489(6)	Cl(1)–O(7)	1.438(7)
C(17)–C(18)	1.501(5)	Cl(1)–O(16)	1.398(11)
C(18)–C(19)#1	1.371(5)	Cl(2)–O(12)	1.330(12)
C(19)–C(18)#1	1.371(5)	Cl(2)–O(10)	1.396(10)
Fe(2)–N(7)	1.887(3)	Cl(2)–O(11)	1.382(11)
Fe(2)–N(9)	1.889(4)	Cl(2)–O(9)	1.470(11)
Fe(2)–N(10)	1.901(4)	Cl(3)–O(112)	1.332(17)
Fe(2)–O(3)	1.972(3)	Cl(3)–O(111)	1.307(16)
Fe(2)–N(6)	2.060(4)	Cl(3)–O(19)	1.347(14)
Fe(2)–N(8)	2.064(4)	Cl(3)–O(110)	1.420(15)
O(3)–C(36)	1.270(6)	O(13)–C(40)	1.06(3)
O(4)–C(36)	1.222(6)	O(13)–C(41)	1.06(3)
N(6)–C(34)	1.494(7)		

N(4)–Fe(1)–N(2)	85.70(13)	C(1)–N(1)–Fe(1)	107.3(2)
N(4)–Fe(1)–N(5)	98.71(12)	C(14)–N(1)–Fe(1)	106.6(2)
N(2)–Fe(1)–N(5)	175.56(13)	C(2)–N(2)–C(6)	121.1(3)
N(4)–Fe(1)–O(1)	178.06(12)	C(2)–N(2)–Fe(1)	119.2(3)
N(2)–Fe(1)–O(1)	93.14(12)	C(6)–N(2)–Fe(1)	118.4(3)
N(5)–Fe(1)–O(1)	82.45(11)	C(16)–N(3)–C(8)	108.1(3)
N(4)–Fe(1)–N(1)	82.86(13)	C(16)–N(3)–C(7)	108.0(3)
N(2)–Fe(1)–N(1)	82.73(13)	C(8)–N(3)–C(7)	110.1(3)
N(5)–Fe(1)–N(1)	97.31(12)	C(16)–N(3)–Fe(1)	117.7(3)
O(1)–Fe(1)–N(1)	98.55(12)	C(8)–N(3)–Fe(1)	106.4(2)
N(4)–Fe(1)–N(3)	83.83(14)	C(7)–N(3)–Fe(1)	106.4(2)
N(2)–Fe(1)–N(3)	83.10(13)	C(9)–N(4)–C(13)	120.8(3)
N(5)–Fe(1)–N(3)	97.76(12)	C(9)–N(4)–Fe(1)	118.0(3)
O(1)–Fe(1)–N(3)	94.49(13)	C(13)–N(4)–Fe(1)	119.3(3)
N(1)–Fe(1)–N(3)	161.21(13)	C(19)–N(5)–C(18)	116.1(3)
C(17)–O(1)–Fe(1)	115.8(2)	C(19)–N(5)–Fe(1)	129.9(3)
C(15)–N(1)–C(1)	108.2(3)	C(18)–N(5)–Fe(1)	114.0(2)
C(15)–N(1)–C(14)	108.1(3)	N(1)–C(1)–C(2)	110.4(3)
C(1)–N(1)–C(14)	110.6(3)	N(2)–C(2)–C(3)	120.5(4)
C(15)–N(1)–Fe(1)	116.0(3)	N(2)–C(2)–C(1)	112.5(3)

C(3)-C(2)-C(1)	126.9(4)	C(21)-C(20)-N(6)	111.6(3)
C(2)-C(3)-C(4)	118.4(4)	N(7)-C(21)-C(22)	120.0(4)
C(5)-C(4)-C(3)	121.2(4)	N(7)-C(21)-C(20)	114.1(4)
C(6)-C(5)-C(4)	118.4(4)	C(22)-C(21)-C(20)	125.6(4)
N(2)-C(6)-C(5)	120.5(4)	C(23)-C(22)-C(21)	119.1(5)
N(2)-C(6)-C(7)	112.8(3)	C(22)-C(23)-C(24)	120.4(5)
C(5)-C(6)-C(7)	126.7(4)	C(25)-C(24)-C(23)	118.8(4)
C(6)-C(7)-N(3)	110.5(3)	N(7)-C(25)-C(24)	120.4(4)
C(9)-C(8)-N(3)	111.5(3)	N(7)-C(25)-C(26)	112.7(4)
N(4)-C(9)-C(10)	119.7(4)	C(24)-C(25)-C(26)	126.7(4)
N(4)-C(9)-C(8)	113.0(4)	C(25)-C(26)-N(8)	111.0(4)
C(10)-C(9)-C(8)	127.2(4)	C(28)-C(27)-N(8)	111.1(4)
C(9)-C(10)-C(11)	119.9(4)	N(9)-C(28)-C(29)	121.1(5)
C(12)-C(11)-C(10)	120.1(4)	N(9)-C(28)-C(27)	113.1(5)
C(13)-C(12)-C(11)	118.2(5)	C(29)-C(28)-C(27)	125.6(6)
N(4)-C(13)-C(12)	121.3(4)	C(30)-C(29)-C(28)	119.0(6)
N(4)-C(13)-C(14)	112.0(3)	C(31)-C(30)-C(29)	120.3(6)
C(12)-C(13)-C(14)	126.6(4)	C(30)-C(31)-C(32)	119.4(6)
C(13)-C(14)-N(1)	110.2(3)	N(9)-C(32)-C(31)	120.0(6)
O(2)-C(17)-O(1)	125.6(3)	N(9)-C(32)-C(33)	111.9(5)
O(2)-C(17)-C(18)	121.2(3)	C(31)-C(32)-C(33)	128.2(5)
O(1)-C(17)-C(18)	113.3(3)	C(32)-C(33)-N(6)	110.5(4)
N(5)-C(18)-C(19)#1	122.1(3)	O(4)-C(36)-O(3)	126.6(4)
N(5)-C(18)-C(17)	113.9(3)	O(4)-C(36)-C(37)	120.5(4)
C(19)#1-C(18)-C(17)	124.0(3)	O(3)-C(36)-C(37)	112.9(4)
N(5)-C(19)-C(18)#1	121.9(3)	N(10)-C(37)-C(38)#2	123.3(4)
N(7)-Fe(2)-N(9)	86.67(15)	N(10)-C(37)-C(36)	113.9(4)
N(7)-Fe(2)-N(10)	173.16(15)	C(38)#2-C(37)-C(36)	122.8(4)
N(9)-Fe(2)-N(10)	99.97(15)	N(10)-C(38)-C(37)#2	121.2(4)
N(7)-Fe(2)-O(3)	90.62(13)	O(6)-Cl(1)-O(17)	112.9(7)
N(9)-Fe(2)-O(3)	176.92(14)	O(6)-Cl(1)-O(5)	116.3(5)
N(10)-Fe(2)-O(3)	82.79(14)	O(17)-Cl(1)-O(5)	130.1(6)
N(7)-Fe(2)-N(6)	83.34(14)	O(6)-Cl(1)-O(8)	114.7(6)
N(9)-Fe(2)-N(6)	83.40(17)	O(17)-Cl(1)-O(8)	53.8(6)
N(10)-Fe(2)-N(6)	95.70(15)	O(5)-Cl(1)-O(8)	109.6(5)
O(3)-Fe(2)-N(6)	97.75(15)	O(6)-Cl(1)-O(18)	71.4(10)
N(7)-Fe(2)-N(8)	82.74(15)	O(17)-Cl(1)-O(18)	107.2(8)
N(9)-Fe(2)-N(8)	83.41(16)	O(5)-Cl(1)-O(18)	96.1(7)
N(10)-Fe(2)-N(8)	99.57(16)	O(8)-Cl(1)-O(18)	59.7(8)
O(3)-Fe(2)-N(8)	94.80(14)	O(6)-Cl(1)-O(7)	114.4(7)
N(6)-Fe(2)-N(8)	161.31(16)	O(17)-Cl(1)-O(7)	59.2(6)
C(36)-O(3)-Fe(2)	115.9(3)	O(5)-Cl(1)-O(7)	92.3(5)
C(34)-N(6)-C(20)	107.2(4)	O(8)-Cl(1)-O(7)	107.2(6)
C(34)-N(6)-C(33)	108.2(4)	O(18)-Cl(1)-O(7)	166.3(8)
C(20)-N(6)-C(33)	110.5(4)	O(6)-Cl(1)-O(16)	30.6(11)
C(34)-N(6)-Fe(2)	117.3(3)	O(17)-Cl(1)-O(16)	109.8(9)
C(20)-N(6)-Fe(2)	107.8(3)	O(5)-Cl(1)-O(16)	107.9(8)
C(33)-N(6)-Fe(2)	105.8(3)	O(8)-Cl(1)-O(16)	139.4(10)
C(21)-N(7)-C(25)	121.2(4)	O(18)-Cl(1)-O(16)	101.4(10)
C(21)-N(7)-Fe(2)	119.4(3)	O(7)-Cl(1)-O(16)	86.3(10)
C(25)-N(7)-Fe(2)	119.3(3)	O(12)-Cl(2)-O(10)	116.9(10)
C(35)-N(8)-C(26)	108.6(4)	O(12)-Cl(2)-O(11)	116.8(10)
C(35)-N(8)-C(27)	107.2(4)	O(10)-Cl(2)-O(11)	107.6(7)
C(26)-N(8)-C(27)	111.4(5)	O(12)-Cl(2)-O(9)	105.1(8)
C(35)-N(8)-Fe(2)	116.5(3)	O(10)-Cl(2)-O(9)	104.0(8)
C(26)-N(8)-Fe(2)	106.3(3)	O(11)-Cl(2)-O(9)	104.9(8)
C(27)-N(8)-Fe(2)	107.0(3)	O(112)-Cl(3)-O(111)	116.0(13)
C(28)-N(9)-C(32)	120.3(5)	O(112)-Cl(3)-O(19)	109.2(13)
C(28)-N(9)-Fe(2)	118.7(3)	O(111)-Cl(3)-O(19)	112.5(13)
C(32)-N(9)-Fe(2)	118.9(4)	O(112)-Cl(3)-O(110)	105.6(13)
C(37)-N(10)-C(38)	115.5(4)	O(111)-Cl(3)-O(110)	106.8(12)
C(37)-N(10)-Fe(2)	114.2(3)	O(19)-Cl(3)-O(110)	105.9(11)
C(38)-N(10)-Fe(2)	130.2(3)	C(40)-O(13)-C(41)	38(4)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x . -v+1 . -z+1

#2 -x . -v . -z+2

**Tabelle 8.19.9 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\}_2(\text{pndc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12).**  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	35(1)	29(1)	26(1)	2(1)	12(1)	0(1)
O(1)	43(2)	35(1)	32(2)	7(1)	12(1)	-6(1)
O(2)	41(2)	47(2)	40(2)	2(1)	15(1)	-15(1)
N(1)	40(2)	35(2)	34(2)	-1(1)	15(2)	2(2)
N(2)	38(2)	32(2)	31(2)	1(1)	13(2)	-5(1)
N(3)	43(2)	38(2)	38(2)	3(1)	19(2)	6(2)
N(4)	40(2)	30(2)	28(2)	2(1)	12(2)	-2(1)
N(5)	33(2)	25(2)	31(2)	0(1)	14(2)	-1(1)
C(1)	49(3)	35(2)	50(3)	7(2)	22(2)	8(2)
C(2)	40(2)	32(2)	38(2)	6(2)	11(2)	-5(2)
C(3)	46(3)	46(2)	43(3)	13(2)	4(2)	-2(2)
C(4)	66(3)	70(3)	28(2)	10(2)	8(2)	-13(3)
C(5)	65(3)	62(3)	33(2)	2(2)	19(2)	-11(3)
C(6)	53(3)	42(2)	34(2)	-2(2)	22(2)	-8(2)
C(7)	58(3)	55(3)	44(2)	4(2)	31(2)	6(2)
C(8)	59(3)	35(2)	56(3)	-2(2)	28(3)	4(2)
C(9)	54(3)	28(2)	34(2)	1(2)	18(2)	-4(2)
C(10)	70(4)	41(2)	45(3)	-9(2)	22(3)	-16(2)
C(11)	58(3)	57(3)	44(3)	-3(2)	12(3)	-25(2)
C(12)	43(3)	58(3)	49(3)	8(2)	14(2)	-9(2)
C(13)	37(2)	39(2)	35(2)	7(2)	12(2)	-2(2)
C(14)	41(2)	45(2)	51(3)	5(2)	22(2)	3(2)
C(15)	66(3)	53(3)	45(3)	-10(2)	24(2)	9(2)
C(16)	48(3)	68(3)	58(3)	2(2)	20(3)	20(2)
C(17)	38(2)	30(2)	35(2)	1(2)	17(2)	1(2)
C(18)	32(2)	27(2)	29(2)	-1(2)	13(2)	-1(2)
C(19)	31(2)	27(2)	32(2)	0(2)	10(2)	-4(2)
Fe(2)	46(1)	51(1)	45(1)	-12(1)	28(1)	-9(1)
O(3)	54(2)	63(2)	50(2)	-2(2)	35(2)	0(2)
O(4)	48(2)	129(3)	67(2)	9(2)	35(2)	11(2)
N(6)	75(3)	49(2)	51(2)	-6(2)	37(2)	-20(2)
N(7)	41(2)	41(2)	49(2)	-1(2)	26(2)	1(2)
N(8)	46(2)	50(2)	73(3)	-22(2)	26(2)	-6(2)
N(9)	47(2)	73(3)	46(2)	-19(2)	30(2)	-12(2)
N(10)	42(2)	71(2)	43(2)	-15(2)	25(2)	-8(2)
C(20)	112(5)	50(3)	62(3)	-19(2)	54(3)	-23(3)
C(21)	58(3)	53(3)	46(3)	-5(2)	31(2)	2(2)
C(22)	70(4)	76(3)	42(3)	-1(2)	26(3)	9(3)
C(23)	73(4)	89(4)	54(3)	27(3)	35(3)	23(3)
C(24)	56(3)	64(3)	70(3)	30(3)	29(3)	13(3)
C(25)	39(2)	43(2)	63(3)	9(2)	24(2)	4(2)
C(26)	60(3)	41(2)	81(4)	4(2)	32(3)	-7(2)
C(27)	60(4)	68(3)	133(6)	-35(4)	40(4)	8(3)
C(28)	51(3)	80(4)	75(3)	-19(3)	36(3)	7(3)
C(29)	59(4)	114(5)	82(4)	-14(4)	34(3)	20(4)
C(30)	53(4)	151(7)	71(4)	-11(4)	31(3)	16(4)
C(31)	47(3)	142(6)	59(3)	-21(4)	30(3)	-26(4)
C(32)	53(3)	95(4)	46(3)	-16(3)	32(3)	-23(3)
C(33)	70(4)	87(4)	62(3)	-13(3)	35(3)	-37(3)
C(34)	114(5)	58(3)	80(4)	3(3)	43(4)	-20(3)
C(35)	70(4)	70(3)	92(4)	-40(3)	29(4)	-20(3)
C(36)	51(3)	68(3)	59(3)	-6(2)	37(3)	-2(2)
C(37)	44(3)	73(3)	47(3)	-14(2)	27(2)	-9(2)
C(38)	42(3)	78(3)	45(3)	-12(2)	22(2)	-7(2)
Cl(1)	88(1)	56(1)	56(1)	-2(1)	35(1)	8(1)
O(5)	242(7)	146(5)	94(4)	35(3)	58(5)	97(5)
O(6)	220(11)	106(7)	189(9)	-42(6)	116(8)	71(7)
O(7)	109(6)	103(6)	167(9)	-42(6)	55(6)	-44(5)
O(8)	235(11)	90(6)	202(9)	65(6)	173(9)	54(7)
O(16)	189(16)	270(2)	260(2)	-19(16)	186(15)	1(15)
O(17)	68(8)	100(9)	57(7)	-20(6)	15(6)	-20(6)
O(18)	151(14)	186(15)	117(12)	19(10)	8(10)	-113(12)
Cl(2)	82(3)	124(4)	41(2)	-20(2)	10(2)	32(3)
O(9)	107(9)	190(12)	167(11)	-89(10)	15(8)	-22(8)



O(10)	188(13)	139(9)	63(6)	-49(6)	6(7)	62(9)
O(11)	82(7)	261(15)	131(10)	-7(10)	48(7)	32(8)
O(12)	119(11)	185(12)	191(14)	108(11)	-10(9)	24(9)
Cl(3)	120(6)	148(7)	119(6)	-79(5)	6(4)	18(5)
O(19)	118(11)	163(13)	169(14)	-21(11)	23(10)	-38(10)
O(110)	208(15)	197(16)	200(16)	19(13)	163(14)	-17(12)
O(111)	330(2)	270(2)	191(17)	-117(15)	150(18)	-62(19)
O(112)	290(3)	270(2)	260(2)	104(17)	131(18)	77(18)
O(13)	78(9)	159(13)	101(10)	20(9)	40(8)	33(8)
C(40)	160(6)	80(3)	260(7)	-120(4)	160(6)	-40(3)
C(41)	100(3)	320(7)	90(3)	-130(4)	60(2)	-120(4)
O(20)	87(16)	85(15)	270(3)	73(18)	110(2)	16(12)
O(21)	61(2)	73(2)	69(2)	5(2)	25(2)	-5(2)
O(22)	69(4)	141(5)	73(3)	1(3)	54(3)	7(3)

Tabelle 8.19.10

H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\{\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)_2(\text{pndc})\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2743	2906	7781	54
H(1B)	1760	2558	7345	54
H(3)	2870	2749	9306	61
H(4)	2431	3291	10259	72
H(5)	1255	4167	9814	65
H(7A)	240	5090	8583	59
H(7B)	-302	4369	7988	59
H(8A)	559	6240	7250	59
H(8B)	744	6069	8201	59
H(10)	2381	6531	8802	64
H(11)	3776	6187	8990	68
H(12)	3958	5126	8223	63
H(14A)	3183	3890	7318	54
H(14B)	2567	4411	6514	54
H(15A)	2108	2919	6118	83
H(15B)	1456	3632	5631	83
H(15C)	1102	2895	5960	83
H(16A)	-896	5686	7156	89
H(16B)	-1035	4861	6668	89
H(16C)	-677	5618	6372	89
H(19)	1262	5638	5904	38
H(20A)	-494	-1108	6835	83
H(20B)	-1543	-1018	6335	83
H(22)	-1222	-288	5169	75
H(23)	-890	938	4795	84
H(24)	-383	1960	5774	76
H(26A)	-136	2406	7281	73
H(26B)	682	1810	7707	73
H(27A)	-1096	2184	8512	106
H(27B)	-1142	2561	7666	106
H(29)	-2838	2365	6882	100
H(30)	-3948	1446	6223	108
H(31)	-3635	103	6404	96
H(33A)	-2354	-953	6947	85
H(33B)	-2029	-762	7923	85
H(34A)	-942	-1831	7790	126
H(34B)	-669	-1306	8619	126
H(34C)	-10	-1387	8202	126
H(35A)	995	1681	9080	120
H(35B)	252	1821	9388	120
H(35C)	499	2517	8920	120
H(38)	-1417	431	9198	65

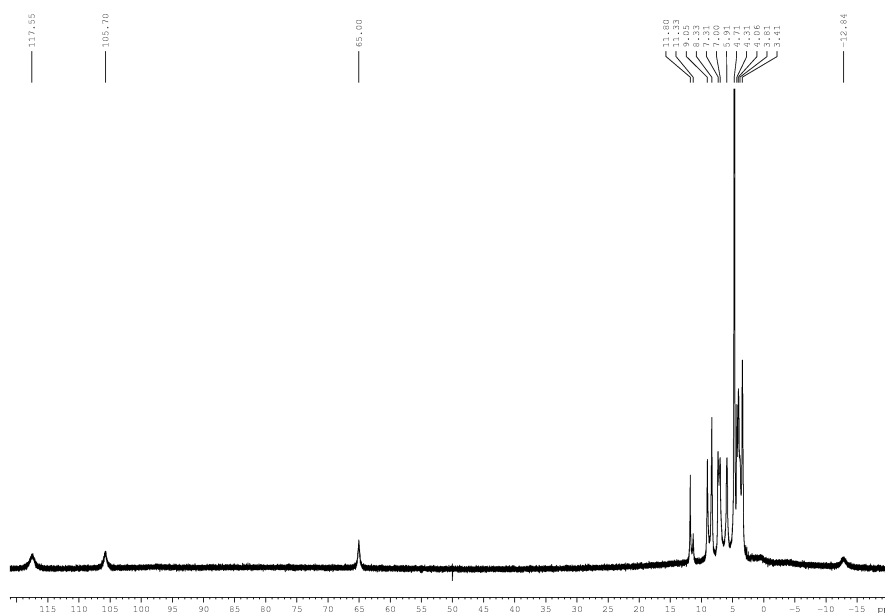


Abbildung 8.19.1: NMR-Spektrum für  $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(pndc)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$  (12)

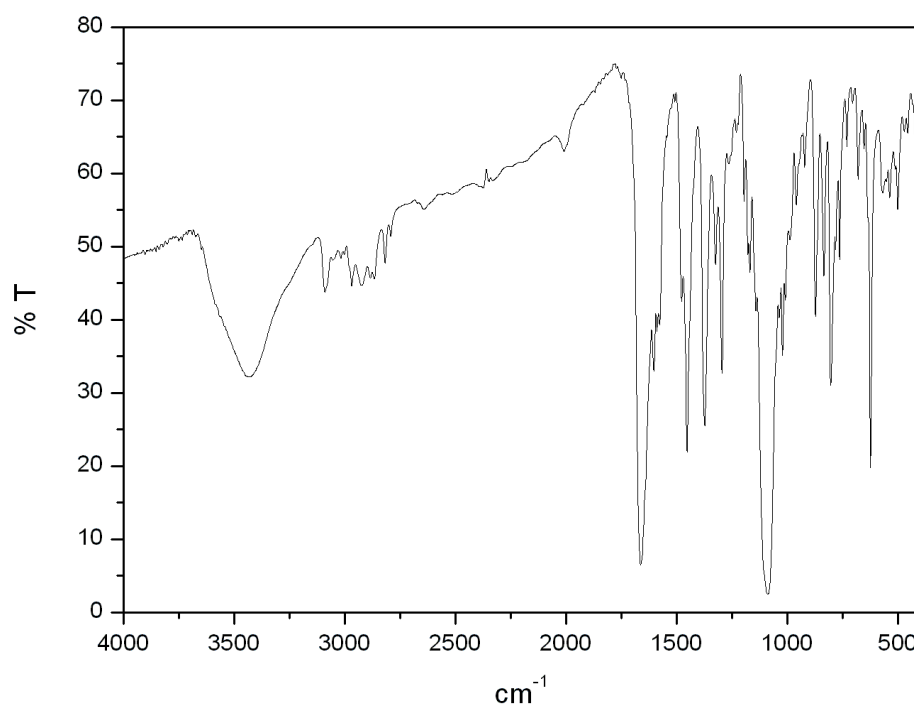


Abbildung 8.19.2: IR-Spektrum für  $[\{Fe(L-N_4Me_2)\}_2(pndc)](ClO_4)_2 \cdot H_2O$  (12)

## 8.20 [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(dbc)](BPh<sub>4</sub>) (13)

**Tabelle 8.20.1** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(dbc)](BPh<sub>4</sub>) (13).

Summenformel	C <sub>54</sub> H <sub>60</sub> BCoN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	866.80	
Temperatur	193(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Phi$ -Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Zelldimensionen	$a = 19.0197(15)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.8886(8)$ Å	$\beta = 110.979(8)^\circ$
	$c = 21.1772(16)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
	$5223.3(6)$ Å <sup>3</sup>	
Zellvolumen	5223.3(6) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.102 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.369 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.62 x 0.58 x 0.09 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.72 bis 26.73°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	55758	
Unabhängige Reflexe	10900 (Rint = 0.1175)	
Absorptionskorrektur	Keine	
Max. und min. Transmission	0.9675 und 0.8035	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	10900 / 0 / 567	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0455, wR2 = 0.0779	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1136, wR2 = 0.0906	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0260P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.698	
Größtes Maximum und Minimum	0.267 und -0.282 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F<sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F<sup>2</sup>) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Im Bereich einer Packungslücke (x = 0.56, y = 0.60, z = 0.61) befinden sich fehlgeordnete Lösemittelmoleküle (Acetonitril bzw. Ether). Eine eindeutige Zuordnung der partiell besetzten Lagen konnte nicht getroffen werden. Deshalb wurde mit der Option SQUEEZE/PLATON ein modifizierter Datensatz berechnet, bei dem der Streuanteil dieses Bereichs nicht berücksichtigt wurde. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

**Tabelle 8.20.2**

**Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(dbc)](BPh<sub>4</sub>) (13).**

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U (eq)
Co(1)	4430(1)	7437(1)	2434(1)	28(1)
O(1)	4218(1)	8516(1)	2852(1)	30(1)
O(2)	3804(1)	6727(1)	2765(1)	34(1)
N(1)	3684(1)	7751(1)	1531(1)	28(1)
N(2)	4614(1)	6329(2)	2030(1)	32(1)
N(3)	5379(2)	7046(2)	3156(2)	41(1)
N(4)	5031(1)	8240(2)	2152(1)	32(1)
C(1)	3836(2)	7091(2)	1022(2)	38(1)
C(2)	4245(2)	6202(2)	1370(2)	33(1)
C(3)	4311(2)	5330(2)	1066(2)	45(1)
C(4)	4773(2)	4632(2)	1468(2)	47(1)
C(5)	5154(2)	4782(2)	2149(2)	49(1)
C(6)	5058(2)	5653(2)	2430(2)	38(1)
C(7)	5372(2)	5967(2)	3157(2)	51(1)
C(8)	6023(2)	7411(3)	2957(2)	52(1)
C(9)	5773(2)	8264(2)	2507(2)	43(1)
C(10)	6202(2)	9008(3)	2410(2)	63(1)
C(11)	5849(2)	9715(3)	1952(3)	70(1)
C(12)	5094(2)	9670(2)	1579(2)	55(1)
C(13)	4682(2)	8916(2)	1693(2)	36(1)
C(14)	3845(2)	8772(2)	1395(2)	35(1)
C(15)	2885(2)	7649(3)	1477(2)	43(1)
C(16)	5474(2)	7397(3)	3840(2)	65(1)
C(17)	3762(2)	8274(2)	3195(2)	30(1)
C(18)	3529(2)	7314(2)	3137(2)	30(1)
C(19)	3037(2)	6988(2)	3438(2)	33(1)
C(20)	2782(2)	7612(2)	3833(1)	33(1)
C(21)	3051(2)	8553(2)	3910(2)	34(1)
C(22)	3541(2)	8919(2)	3603(2)	30(1)
C(23)	2249(2)	7285(2)	4184(2)	37(1)
C(24)	1601(2)	7987(3)	4041(2)	72(1)
C(25)	2673(2)	7244(3)	4949(2)	68(1)
C(26)	1916(2)	6294(3)	3949(2)	66(1)
C(27)	3808(2)	9966(2)	3687(2)	38(1)
C(28)	4668(2)	10009(3)	3957(2)	58(1)
C(29)	3542(2)	10520(2)	4188(2)	52(1)
C(30)	3504(2)	10480(2)	3006(2)	59(1)
B(1)	6415(2)	2520(3)	1154(2)	32(1)
C(31)	6928(2)	1572(2)	1148(2)	34(1)
C(32)	7030(2)	1264(2)	560(2)	56(1)
C(33)	7452(2)	467(3)	525(2)	60(1)
C(34)	7791(2)	-81(2)	1093(2)	48(1)
C(35)	7713(2)	192(2)	1680(2)	42(1)
C(36)	7297(2)	1002(2)	1712(2)	32(1)
C(37)	6877(2)	3516(2)	1119(2)	32(1)
C(38)	7384(2)	3586(3)	781(2)	44(1)
C(39)	7744(2)	4434(3)	729(2)	57(1)
C(40)	7610(2)	5260(3)	1019(2)	57(1)
C(41)	7113(2)	5240(2)	1356(2)	45(1)
C(42)	6758(2)	4389(2)	1401(2)	35(1)
C(43)	6217(2)	2508(2)	1849(1)	34(1)
C(44)	6769(2)	2712(2)	2484(2)	43(1)
C(45)	6648(2)	2612(2)	3086(2)	51(1)
C(46)	5952(2)	2318(2)	3082(2)	58(1)
C(47)	5392(2)	2125(2)	2476(2)	54(1)
C(48)	5525(2)	2218(2)	1871(2)	41(1)
C(49)	5626(1)	2490(2)	494(1)	32(1)
C(50)	5248(2)	1633(3)	246(2)	48(1)
C(51)	4558(2)	1593(3)	-278(2)	53(1)
C(52)	4210(2)	2432(3)	-585(2)	53(1)
C(53)	4564(2)	3296(3)	-364(2)	46(1)
C(54)	5253(2)	3319(2)	164(2)	36(1)

**Tabelle 8.20.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(dbc)](BPh<sub>4</sub>) (13).**

Co(1)–N(4)	1.843(2)	C(19)–C(20)	1.405(4)
Co(1)–N(2)	1.853(2)	C(20)–C(23)	1.525(4)
Co(1)–O(1)	1.8559(19)	C(27)–C(28)	1.529(5)
Co(1)–O(2)	1.8652(19)	C(27)–C(30)	1.527(5)
Co(1)–N(1)	1.980(2)	C(27)–C(29)	1.535(4)
Co(1)–N(3)	1.978(3)	C(23)–C(24)	1.514(4)
O(2)–C(18)	1.362(3)	C(23)–C(26)	1.522(4)
O(1)–C(17)	1.359(3)	C(23)–C(25)	1.531(5)
N(3)–C(16)	1.477(4)	B(1)–C(43)	1.644(4)
N(3)–C(7)	1.498(4)	B(1)–C(49)	1.645(4)
N(3)–C(8)	1.517(4)	B(1)–C(31)	1.642(4)
N(2)–C(2)	1.332(4)	B(1)–C(37)	1.654(5)
N(2)–C(6)	1.342(4)	C(31)–C(36)	1.394(4)
N(1)–C(15)	1.489(3)	C(31)–C(32)	1.395(5)
N(1)–C(14)	1.499(3)	C(32)–C(33)	1.385(5)
N(1)–C(1)	1.519(3)	C(33)–C(34)	1.373(5)
N(4)–C(13)	1.343(4)	C(34)–C(35)	1.358(5)
N(4)–C(9)	1.341(4)	C(35)–C(36)	1.391(4)
C(7)–C(6)	1.502(5)	C(37)–C(38)	1.397(4)
C(6)–C(5)	1.389(4)	C(37)–C(42)	1.404(4)
C(5)–C(4)	1.379(5)	C(38)–C(39)	1.386(5)
C(4)–C(3)	1.379(5)	C(39)–C(40)	1.367(5)
C(3)–C(2)	1.397(4)	C(40)–C(41)	1.374(5)
C(2)–C(1)	1.506(4)	C(41)–C(42)	1.381(4)
C(14)–C(13)	1.501(4)	C(43)–C(48)	1.393(4)
C(13)–C(12)	1.380(4)	C(43)–C(44)	1.408(4)
C(12)–C(11)	1.371(6)	C(44)–C(45)	1.380(4)
C(11)–C(10)	1.375(6)	C(45)–C(46)	1.383(5)
C(10)–C(9)	1.377(5)	C(46)–C(47)	1.370(5)
C(9)–C(8)	1.487(5)	C(47)–C(48)	1.398(5)
C(18)–C(19)	1.385(4)	C(49)–C(50)	1.394(4)
C(17)–C(18)	1.397(4)	C(49)–C(54)	1.400(4)
C(17)–C(22)	1.409(4)	C(50)–C(51)	1.383(5)
C(21)–C(22)	1.407(4)	C(51)–C(52)	1.382(5)
C(22)–C(27)	1.530(4)	C(52)–C(53)	1.374(5)
C(20)–C(21)	1.391(4)	C(53)–C(54)	1.385(5)
N(4)–Co(1)–N(2)	96.39(10)	C(14)–N(1)–C(1)	109.3(2)
N(4)–Co(1)–O(1)	86.06(10)	C(15)–N(1)–Co(1)	114.25(18)
N(2)–Co(1)–O(1)	177.55(10)	C(14)–N(1)–Co(1)	105.60(18)
N(4)–Co(1)–O(2)	174.42(10)	C(1)–N(1)–Co(1)	107.48(17)
N(2)–Co(1)–O(2)	89.19(10)	C(9)–N(4)–C(13)	122.4(3)
O(2)–Co(1)–O(1)	88.37(9)	C(13)–N(4)–Co(1)	117.0(2)
N(4)–Co(1)–N(1)	82.28(11)	C(9)–N(4)–Co(1)	118.9(2)
N(2)–Co(1)–N(1)	85.71(11)	C(6)–C(7)–N(3)	106.8(3)
O(1)–Co(1)–N(1)	94.58(9)	N(2)–C(6)–C(5)	119.3(3)
O(2)–Co(1)–N(1)	98.46(10)	N(2)–C(6)–C(7)	111.9(3)
N(4)–Co(1)–N(3)	85.19(12)	C(5)–C(6)–C(7)	128.8(3)
N(2)–Co(1)–N(3)	81.83(11)	C(4)–C(5)–C(6)	118.7(3)
O(1)–Co(1)–N(3)	98.47(10)	C(3)–C(4)–C(5)	121.3(3)
O(2)–Co(1)–N(3)	95.37(11)	C(4)–C(3)–C(2)	117.8(4)
N(3)–Co(1)–N(1)	161.22(10)	N(2)–C(2)–C(3)	119.9(3)
C(18)–O(2)–Co(1)	109.24(16)	N(2)–C(2)–C(1)	113.0(3)
C(17)–O(1)–Co(1)	110.16(17)	C(3)–C(2)–C(1)	126.9(3)
C(16)–N(3)–C(7)	109.0(3)	C(2)–C(1)–N(1)	110.1(3)
C(16)–N(3)–C(8)	109.5(3)	N(1)–C(14)–C(13)	107.7(2)
C(7)–N(3)–C(8)	110.1(3)	N(4)–C(13)–C(12)	119.5(3)
C(16)–N(3)–Co(1)	115.1(2)	N(4)–C(13)–C(14)	112.7(3)
C(7)–N(3)–Co(1)	105.6(2)	C(12)–C(13)–C(14)	127.6(3)
C(8)–N(3)–Co(1)	107.3(2)	C(11)–C(12)–C(13)	118.5(4)
C(2)–N(2)–C(6)	123.0(3)	C(12)–C(11)–C(10)	121.3(4)
C(2)–N(2)–Co(1)	118.7(2)	C(9)–C(10)–C(11)	118.4(4)
C(6)–N(2)–Co(1)	118.0(2)	N(4)–C(9)–C(10)	119.8(4)
C(15)–N(1)–C(14)	110.4(2)	N(4)–C(9)–C(8)	111.7(3)
C(15)–N(1)–C(1)	109.6(2)	C(10)–C(9)–C(8)	128.5(3)

C(9)-C(8)-N(3)	109.9(2)	C(36)-C(31)-C(32)	113.8(3)
O(2)-C(18)-C(19)	122.3(2)	C(36)-C(31)-B(1)	124.6(3)
O(2)-C(18)-C(17)	116.6(2)	C(32)-C(31)-B(1)	121.7(3)
C(19)-C(18)-C(17)	121.2(3)	C(33)-C(32)-C(31)	124.1(4)
O(1)-C(17)-C(22)	124.1(3)	C(32)-C(33)-C(34)	119.7(4)
O(1)-C(17)-C(18)	115.6(2)	C(35)-C(34)-C(33)	118.4(3)
C(22)-C(17)-C(18)	120.3(3)	C(34)-C(35)-C(36)	121.3(3)
C(21)-C(22)-C(17)	116.5(3)	C(35)-C(36)-C(31)	122.6(3)
C(21)-C(22)-C(27)	122.5(3)	C(38)-C(37)-C(42)	113.9(3)
C(17)-C(22)-C(27)	121.0(3)	C(38)-C(37)-B(1)	123.8(3)
C(20)-C(21)-C(22)	124.1(3)	C(42)-C(37)-B(1)	122.3(3)
C(21)-C(20)-C(19)	117.3(2)	C(39)-C(38)-C(37)	123.4(3)
C(21)-C(20)-C(23)	120.2(3)	C(40)-C(39)-C(38)	120.1(3)
C(19)-C(20)-C(23)	122.4(3)	C(39)-C(40)-C(41)	119.3(3)
C(18)-C(19)-C(20)	120.4(3)	C(42)-C(41)-C(40)	119.9(3)
C(28)-C(27)-C(30)	109.0(3)	C(41)-C(42)-C(37)	123.5(3)
C(28)-C(27)-C(29)	107.2(3)	C(48)-C(43)-C(44)	114.6(3)
C(30)-C(27)-C(29)	108.2(3)	C(48)-C(43)-B(1)	123.7(3)
C(28)-C(27)-C(22)	110.3(3)	C(44)-C(43)-B(1)	121.4(3)
C(30)-C(27)-C(22)	109.7(3)	C(45)-C(44)-C(43)	123.3(3)
C(29)-C(27)-C(22)	112.2(3)	C(46)-C(45)-C(44)	119.9(3)
C(24)-C(23)-C(26)	107.6(3)	C(47)-C(46)-C(45)	119.0(3)
C(24)-C(23)-C(25)	108.5(3)	C(46)-C(47)-C(48)	120.4(3)
C(26)-C(23)-C(25)	108.1(3)	C(43)-C(48)-C(47)	122.7(3)
C(24)-C(23)-C(20)	110.3(3)	C(50)-C(49)-C(54)	114.4(3)
C(26)-C(23)-C(20)	112.5(3)	C(50)-C(49)-B(1)	122.2(3)
C(25)-C(23)-C(20)	109.7(3)	C(54)-C(49)-B(1)	123.3(3)
C(43)-B(1)-C(49)	109.1(2)	C(51)-C(50)-C(49)	123.4(3)
C(43)-B(1)-C(31)	109.1(3)	C(52)-C(51)-C(50)	120.1(3)
C(49)-B(1)-C(31)	109.7(3)	C(53)-C(52)-C(51)	118.8(3)
C(43)-B(1)-C(37)	110.1(3)	C(52)-C(53)-C(54)	120.1(3)
C(49)-B(1)-C(37)	108.7(2)	C(53)-C(54)-C(49)	123.3(3)
C(31)-B(1)-C(37)	110.2(2)		

**Tabelle 8.20.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dbc})](\text{BPh}_4)$  (13).**  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Co(1)	27(1)	31(1)	27(1)	-1(1)	10(1)	2(1)
O(1)	34(1)	31(1)	29(1)	-5(1)	16(1)	-4(1)
O(2)	44(1)	29(1)	38(2)	-3(1)	24(1)	0(1)
N(1)	30(1)	26(1)	26(2)	0(1)	8(1)	0(1)
N(2)	33(2)	31(1)	34(2)	3(1)	15(1)	4(1)
N(3)	35(2)	44(2)	39(2)	-1(1)	6(2)	7(1)
N(4)	32(1)	32(1)	33(2)	-7(1)	14(1)	-1(1)
C(1)	53(2)	31(2)	27(2)	-5(1)	13(2)	0(1)
C(2)	40(2)	30(2)	37(2)	-3(1)	22(2)	-3(1)
C(3)	60(2)	34(2)	51(2)	-9(2)	33(2)	-8(2)
C(4)	54(2)	29(2)	74(3)	-7(2)	41(2)	0(2)
C(5)	53(2)	33(2)	74(3)	3(2)	39(2)	5(2)
C(6)	36(2)	35(2)	47(2)	8(2)	18(2)	9(1)
C(7)	52(2)	47(2)	48(3)	13(2)	12(2)	17(2)
C(8)	26(2)	61(2)	63(2)	-8(2)	7(2)	5(2)
C(9)	31(2)	45(2)	57(3)	-18(2)	20(2)	-4(1)
C(10)	41(2)	57(2)	101(4)	-31(2)	37(3)	-15(2)
C(11)	62(3)	53(2)	116(4)	-15(3)	56(3)	-19(2)
C(12)	69(3)	35(2)	77(3)	-1(2)	47(3)	-10(2)
C(13)	44(2)	31(2)	40(2)	-9(2)	23(2)	-4(1)
C(14)	42(2)	28(2)	32(2)	1(1)	11(2)	2(1)
C(15)	27(2)	50(2)	43(2)	-2(2)	2(2)	-2(2)
C(16)	59(2)	85(3)	33(2)	-1(2)	-4(2)	19(3)
C(17)	28(2)	36(2)	26(2)	4(1)	8(2)	3(1)
C(18)	36(2)	31(2)	26(2)	-1(1)	14(1)	4(1)
C(19)	36(2)	32(2)	34(2)	2(1)	14(2)	1(1)
C(20)	34(2)	38(2)	27(2)	3(2)	11(1)	4(2)
C(21)	37(2)	40(2)	27(2)	1(1)	13(2)	9(1)
C(22)	33(2)	30(2)	25(2)	-2(1)	7(2)	1(1)
C(23)	43(2)	41(2)	34(2)	6(1)	21(2)	3(1)
C(24)	57(3)	81(3)	98(4)	29(2)	51(3)	20(2)
C(25)	75(3)	99(4)	39(2)	10(2)	31(2)	-5(2)
C(26)	82(3)	66(2)	74(3)	-9(2)	57(3)	-22(2)
C(27)	45(2)	35(2)	34(2)	-7(1)	15(2)	-1(1)
C(28)	52(2)	60(2)	66(3)	-32(2)	24(2)	-17(2)
C(29)	65(3)	44(2)	54(3)	-14(2)	31(2)	1(2)
C(30)	92(3)	31(2)	55(3)	2(2)	29(3)	-5(2)
B(1)	39(2)	28(2)	25(2)	1(2)	8(2)	3(2)
C(31)	42(2)	29(2)	23(2)	4(1)	3(2)	4(1)
C(32)	82(3)	46(2)	31(2)	-2(2)	10(2)	24(2)
C(33)	82(3)	51(2)	42(3)	-7(2)	15(3)	25(2)
C(34)	52(2)	32(2)	55(3)	0(2)	15(2)	9(2)
C(35)	37(2)	35(2)	50(2)	11(2)	11(2)	7(1)
C(36)	29(2)	30(2)	34(2)	3(1)	9(2)	0(1)
C(37)	33(2)	34(2)	26(2)	4(1)	5(2)	4(1)
C(38)	48(2)	52(2)	31(2)	2(2)	14(2)	3(2)
C(39)	61(3)	69(3)	49(3)	12(2)	31(2)	-8(2)
C(40)	63(3)	52(2)	49(3)	14(2)	13(2)	-16(2)
C(41)	41(2)	37(2)	48(3)	8(2)	6(2)	1(2)
C(42)	31(2)	31(2)	38(2)	4(1)	7(2)	3(1)
C(43)	47(2)	22(1)	29(2)	0(2)	10(1)	2(2)
C(44)	55(2)	39(2)	28(2)	0(1)	8(2)	-3(2)
C(45)	84(3)	37(2)	28(2)	-3(2)	15(2)	-2(2)
C(46)	97(3)	48(2)	40(2)	2(2)	36(2)	6(2)
C(47)	65(3)	54(2)	53(3)	5(2)	33(3)	3(2)
C(48)	54(2)	33(2)	38(2)	0(1)	18(2)	2(1)
C(49)	41(2)	30(1)	24(2)	0(2)	11(1)	1(2)
C(50)	59(3)	42(2)	37(3)	-3(2)	9(2)	-9(2)
C(51)	52(3)	54(2)	43(3)	-13(2)	7(2)	-13(2)
C(52)	37(2)	76(2)	39(2)	-8(2)	5(2)	-4(2)
C(53)	35(2)	61(2)	39(3)	5(2)	9(2)	12(2)
C(54)	32(2)	41(2)	33(2)	2(2)	9(2)	1(2)

Tabelle 8.20.5

**H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(dbc)](BPh<sub>4</sub>) (13).**

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3353	6906	666	45
H(1B)	4143	7434	802	45
H(3)	4046	5223	597	54
H(4)	4831	4036	1271	56
H(5)	5476	4300	2421	58
H(7A)	5888	5714	3380	61
H(7B)	5053	5725	3403	61
H(8A)	6454	7590	3367	63
H(8B)	6189	6896	2719	63
H(10)	6729	9033	2654	76
H(11)	6134	10246	1893	84
H(12)	4859	10146	1249	66
H(14A)	3589	9222	1604	42
H(14B)	3660	8894	902	42
H(15A)	2794	8056	1818	64
H(15B)	2784	6975	1553	64
H(15C)	2552	7849	1025	64
H(16A)	5026	7232	3944	97
H(16B)	5541	8097	3857	97
H(16C)	5918	7093	4172	97
H(19)	2870	6338	3378	40
H(21)	2895	8975	4188	41
H(24A)	1325	8022	3553	108
H(24B)	1798	8626	4212	108
H(24C)	1262	7767	4268	108
H(25A)	2871	7884	5114	102
H(25B)	3090	6786	5050	102
H(25C)	2328	7036	5173	102
H(26A)	1590	6108	4198	99
H(26B)	2323	5823	4036	99
H(26C)	1619	6314	3464	99
H(28A)	4857	9701	3632	88
H(28B)	4867	9671	4391	88
H(28C)	4832	10683	4019	88
H(29A)	3748	10215	4635	78
H(29B)	2991	10510	4030	78
H(29C)	3718	11188	4220	78
H(30A)	3710	11135	3054	88
H(30B)	2954	10511	2851	88
H(30C)	3655	10126	2674	88
H(32)	6795	1624	158	67
H(33)	7506	299	110	72
H(34)	8074	-638	1076	57
H(35)	7947	-178	2078	50
H(36)	7262	1174	2134	38
H(38)	7489	3022	575	53
H(39)	8084	4442	492	68
H(40)	7857	5842	987	68
H(41)	7014	5809	1558	54
H(42)	6415	4394	1636	42
H(44)	7248	2929	2500	51
H(45)	7044	2745	3503	61
H(46)	5864	2250	3494	70
H(47)	4910	1928	2467	65
H(48)	5127	2077	1457	49
H(50)	5475	1045	446	58
H(51)	4324	989	-428	63
H(52)	3734	2411	-943	64
H(53)	4337	3879	-574	56
H(54)	5483	3926	310	43



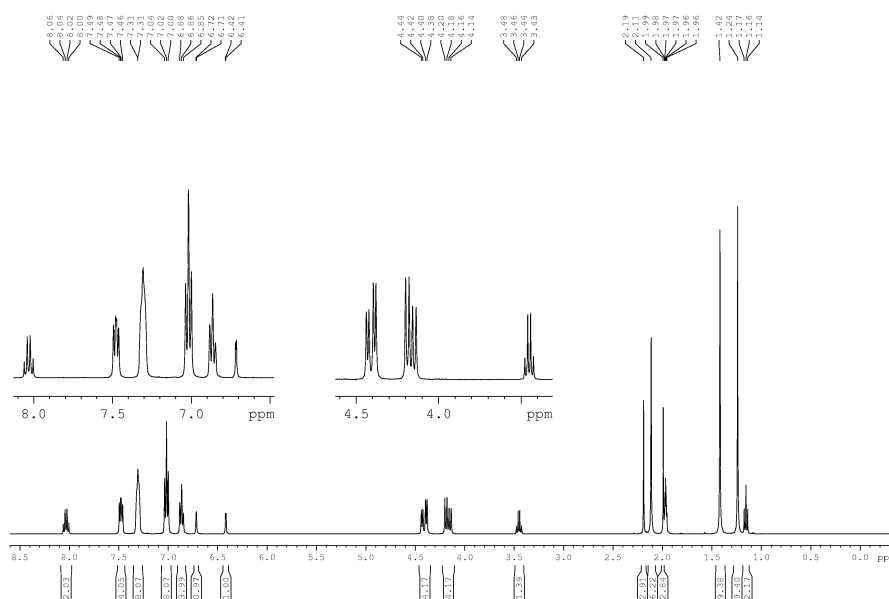


Abbildung 8.20.1: NMR-Spektrum für [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(dbc)](BPh<sub>4</sub>) (13)

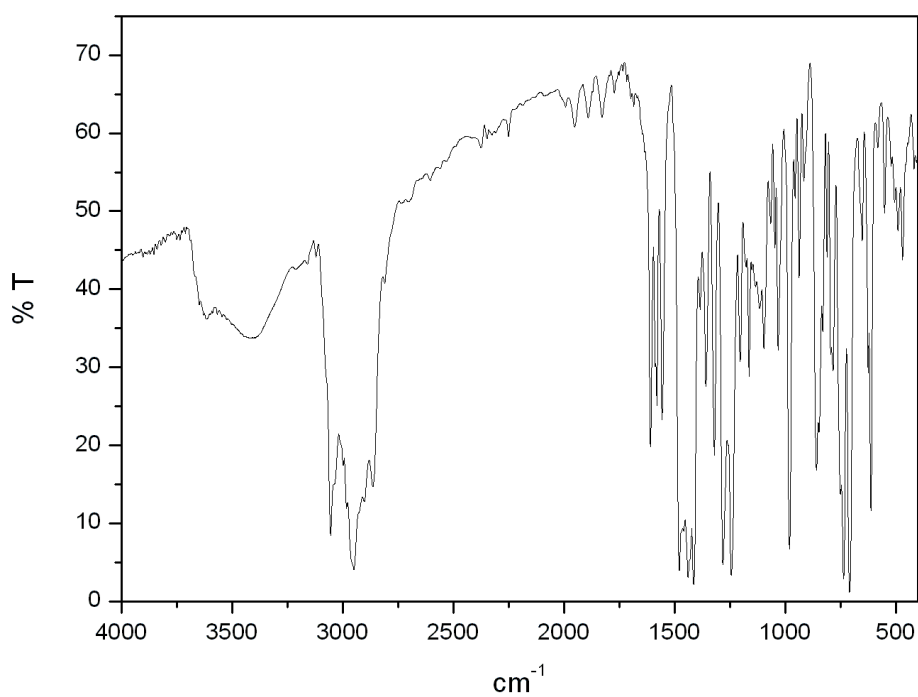


Abbildung 8.20.2: IR-Spektrum für [Co(L-N<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)(dbc)](BPh<sub>4</sub>) (13)

## 8.21 [Co(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(dbsq)](B(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>4</sub>) (14)

**Tabelle 8.21.1** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Co(L-N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(dbsq)](B(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>4</sub>) (14).

Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>68</sub> BCl <sub>4</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Molmasse	1088.72
Temperatur	100 K
Strahlung	CuKα
Wellenlänge	1.5418 Å
Scanmodus	Ω-scans
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
Zelldimensionen	$a = 10.35070(10) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 26.2575(2) \text{ Å}$ $\beta = 101.7780(10)^\circ$ $c = 20.5763(2) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5474.56(9) Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Zelle Z	4
Berechnete Dichte	1.321 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	4.613 mm <sup>-1</sup>
Kristallgröße	0.29 x 0.24 x 0.04 mm
Gemessener θ-Bereich	4.02 bis 62.66°
Anzahl der gemessenen Reflexe	30291
Unabhängige Reflexe	8658 (Rint = 0.0465)
Absorptionskorrektur	analytisch
Max. und min. Transmission	0.8370 und 0.3480
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)
Daten / Restraints / Parameter	8658 / 0 / 661
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0821
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0455, wR2 = 0.0887
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0552P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
GooF (alle Daten)	0.983
Größtes Maximum und Minimum	0.284 und -0.357 eÅ <sup>-3</sup>

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F<sup>2</sup> > 2σ(F<sup>2</sup>) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 8.21.2

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(dbsq)](B(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>4</sub>) (14).

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	3148(1)	780(1)	2511(1)	15(1)
N(1)	2092(2)	946(1)	1431(1)	18(1)
N(2)	3377(2)	1508(1)	2451(1)	17(1)
N(3)	3528(2)	993(1)	3652(1)	20(1)
N(4)	1386(2)	884(1)	2662(1)	17(1)
C(1)	2953(2)	1362(1)	1266(1)	20(1)
C(2)	3357(2)	1714(1)	1850(1)	18(1)
C(3)	3678(2)	2221(1)	1791(1)	23(1)
C(4)	4048(2)	2510(1)	2360(1)	25(1)
C(5)	4002(2)	2300(1)	2974(1)	24(1)
C(6)	3629(2)	1795(1)	3005(1)	19(1)
C(7)	3348(2)	1555(1)	3625(1)	23(1)
C(8)	2349(2)	742(1)	3818(1)	24(1)
C(9)	1150(2)	835(1)	3279(1)	21(1)
C(10)	-111(2)	889(1)	3398(1)	26(1)
C(11)	-1141(2)	983(1)	2869(1)	28(1)
C(12)	-882(2)	1048(1)	2238(1)	24(1)
C(13)	405(2)	1010(1)	2152(1)	19(1)
C(14)	804(2)	1164(1)	1517(1)	20(1)
C(15)	1889(2)	521(1)	916(1)	22(1)
C(16)	3197(2)	257(1)	907(1)	27(1)
C(17)	940(2)	131(1)	1120(1)	26(1)
C(18)	1323(2)	721(1)	217(1)	31(1)
C(19)	4804(2)	846(1)	4119(1)	24(1)
C(20)	4828(3)	1005(1)	4842(1)	32(1)
C(21)	5017(2)	270(1)	4111(1)	29(1)
C(22)	5929(2)	1109(1)	3869(1)	33(1)
O(1)	3052(1)	67(1)	2601(1)	20(1)
O(2)	4856(1)	660(1)	2349(1)	19(1)
C(23)	4157(2)	-158(1)	2549(1)	19(1)
C(24)	5158(2)	173(1)	2398(1)	19(1)
C(25)	6368(2)	-21(1)	2305(1)	21(1)
C(26)	6618(2)	-536(1)	2374(1)	21(1)
C(27)	5639(2)	-855(1)	2548(1)	22(1)
C(28)	4418(2)	-690(1)	2639(1)	21(1)
C(29)	7918(2)	-755(1)	2236(1)	25(1)
C(30)	7875(2)	-726(1)	1488(1)	32(1)
C(31)	8136(3)	-1312(1)	2456(1)	42(1)
C(32)	9102(2)	-444(1)	2598(1)	40(1)
C(33)	3366(2)	-1058(1)	2796(1)	26(1)
C(34)	3971(3)	-1576(1)	3029(2)	43(1)
C(35)	2311(2)	-1131(1)	2160(1)	31(1)
C(36)	2728(2)	-856(1)	3355(1)	30(1)
B(1)	9154(2)	2432(1)	4606(1)	21(1)
C(37)	9068(2)	2353(1)	3804(1)	19(1)
C(38)	10221(2)	2364(1)	3539(1)	23(1)
C(39)	10199(2)	2334(1)	2865(1)	22(1)
C(40)	8998(2)	2293(1)	2427(1)	21(1)
C(41)	7842(2)	2254(1)	2657(1)	23(1)
C(42)	7889(2)	2281(1)	3337(1)	21(1)
Cl(1)	8930(1)	2290(1)	1572(1)	26(1)
C(43)	7658(2)	2551(1)	4737(1)	19(1)
C(44)	6954(2)	2956(1)	4378(1)	22(1)
C(45)	5684(2)	3092(1)	4429(1)	23(1)
C(46)	5082(2)	2824(1)	4865(1)	24(1)
C(47)	5735(2)	2436(1)	5246(1)	26(1)
C(48)	7008(2)	2303(1)	5176(1)	22(1)
Cl(2)	3472(1)	2989(1)	4918(1)	39(1)
C(49)	9989(2)	2952(1)	4864(1)	20(1)
C(50)	10501(2)	3032(1)	5543(1)	21(1)
C(51)	11075(2)	3488(1)	5793(1)	23(1)

C(52)	11166(2)	3877(1)	5361(1)	24(1)
C(53)	10694(2)	3825(1)	4686(1)	26(1)
C(54)	10117(2)	3365(1)	4450(1)	24(1)
Cl(3)	11918(1)	4452(1)	5674(1)	37(1)
C(55)	9846(2)	1916(1)	4970(1)	21(1)
C(56)	9144(2)	1461(1)	4955(1)	26(1)
C(57)	9717(2)	998(1)	5187(1)	31(1)
C(58)	11048(3)	988(1)	5444(1)	30(1)
C(59)	11794(2)	1422(1)	5485(1)	33(1)
C(60)	11191(2)	1879(1)	5249(1)	30(1)
Cl(4)	11819(1)	405(1)	5709(1)	48(1)

Tabelle 8.21.3 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(dbsq)](B(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>4</sub>) (14).

Co(1)-O(1)	1.8882(14)	C(26)-C(29)	1.542(3)
Co(1)-O(2)	1.8915(14)	C(27)-C(28)	1.385(3)
Co(1)-N(4)	1.9305(17)	C(28)-C(33)	1.538(3)
Co(1)-N(2)	1.9319(17)	C(29)-C(32)	1.532(3)
Co(1)-N(1)	2.3078(17)	C(29)-C(30)	1.533(3)
Co(1)-N(3)	2.3679(17)	C(29)-C(31)	1.533(3)
N(1)-C(1)	1.492(3)	C(33)-C(34)	1.533(3)
N(1)-C(14)	1.494(3)	C(33)-C(36)	1.534(3)
N(1)-C(15)	1.525(3)	C(33)-C(35)	1.535(3)
N(2)-C(2)	1.345(3)	B(1)-C(55)	1.641(3)
N(2)-C(6)	1.347(3)	B(1)-C(49)	1.644(3)
N(3)-C(8)	1.486(3)	B(1)-C(37)	1.647(3)
N(3)-C(7)	1.488(3)	B(1)-C(43)	1.655(3)
N(3)-C(19)	1.516(3)	C(37)-C(42)	1.403(3)
N(4)-C(13)	1.345(3)	C(37)-C(38)	1.409(3)
N(4)-C(9)	1.346(3)	C(38)-C(39)	1.386(3)
C(1)-C(2)	1.507(3)	C(39)-C(40)	1.383(3)
C(2)-C(3)	1.383(3)	C(40)-C(41)	1.377(3)
C(3)-C(4)	1.382(3)	C(40)-Cl(1)	1.746(2)
C(4)-C(5)	1.388(3)	C(41)-C(42)	1.391(3)
C(5)-C(6)	1.387(3)	C(43)-C(48)	1.393(3)
C(6)-C(7)	1.504(3)	C(43)-C(44)	1.409(3)
C(8)-C(9)	1.506(3)	C(44)-C(45)	1.387(3)
C(9)-C(10)	1.384(3)	C(45)-C(46)	1.385(3)
C(10)-C(11)	1.381(3)	C(46)-C(47)	1.377(3)
C(11)-C(12)	1.388(3)	C(46)-Cl(2)	1.747(2)
C(12)-C(13)	1.384(3)	C(47)-C(48)	1.399(3)
C(13)-C(14)	1.503(3)	C(49)-C(54)	1.400(3)
C(15)-C(16)	1.524(3)	C(49)-C(50)	1.405(3)
C(15)-C(18)	1.532(3)	C(50)-C(51)	1.387(3)
C(15)-C(17)	1.536(3)	C(51)-C(52)	1.371(3)
C(19)-C(21)	1.529(3)	C(52)-C(53)	1.381(3)
C(19)-C(22)	1.530(3)	C(52)-Cl(3)	1.759(2)
C(19)-C(20)	1.540(3)	C(53)-C(54)	1.391(3)
O(1)-C(23)	1.311(2)	C(55)-C(60)	1.397(3)
O(2)-C(24)	1.315(3)	C(55)-C(56)	1.397(3)
C(23)-C(28)	1.429(3)	C(56)-C(57)	1.392(3)
C(23)-C(24)	1.432(3)	C(57)-C(58)	1.371(3)
C(24)-C(25)	1.400(3)	C(58)-C(59)	1.369(4)
C(25)-C(26)	1.379(3)	C(58)-Cl(4)	1.760(2)
C(26)-C(27)	1.417(3)	C(59)-C(60)	1.395(3)
O(1)-Co(1)-O(2)	85.47(6)	N(4)-Co(1)-N(2)	90.22(7)
O(1)-Co(1)-N(4)	93.03(7)	O(1)-Co(1)-N(1)	104.97(6)
O(2)-Co(1)-N(4)	178.21(7)	O(2)-Co(1)-N(1)	97.97(6)
O(1)-Co(1)-N(2)	175.88(7)	N(4)-Co(1)-N(1)	81.47(7)
O(2)-Co(1)-N(2)	91.32(7)	N(2)-Co(1)-N(1)	78.01(7)

O(1)-Co(1)-N(3)	97.88(6)	C(25)-C(26)-C(27)	118.5(2)
O(2)-Co(1)-N(3)	103.98(6)	C(25)-C(26)-C(29)	120.0(2)
N(4)-Co(1)-N(3)	77.17(7)	C(27)-C(26)-C(29)	121.42(19)
N(2)-Co(1)-N(3)	80.37(7)	C(28)-C(27)-C(26)	124.7(2)
N(1)-Co(1)-N(3)	149.38(6)	C(27)-C(28)-C(23)	116.2(2)
C(1)-N(1)-C(14)	109.66(16)	C(27)-C(28)-C(33)	122.47(19)
C(1)-N(1)-C(15)	112.39(16)	C(23)-C(28)-C(33)	121.26(19)
C(14)-N(1)-C(15)	111.29(16)	C(32)-C(29)-C(30)	108.5(2)
C(1)-N(1)-Co(1)	99.79(12)	C(32)-C(29)-C(31)	108.0(2)
C(14)-N(1)-Co(1)	102.56(12)	C(30)-C(29)-C(31)	108.5(2)
C(15)-N(1)-Co(1)	120.11(12)	C(32)-C(29)-C(26)	110.71(18)
C(2)-N(2)-C(6)	121.10(18)	C(30)-C(29)-C(26)	108.55(18)
C(2)-N(2)-Co(1)	118.49(14)	C(31)-C(29)-C(26)	112.51(19)
C(6)-N(2)-Co(1)	120.30(14)	C(34)-C(33)-C(36)	106.5(2)
C(8)-N(3)-C(7)	110.22(17)	C(34)-C(33)-C(35)	109.3(2)
C(8)-N(3)-C(19)	113.07(17)	C(36)-C(33)-C(35)	110.00(19)
C(7)-N(3)-C(19)	111.26(16)	C(34)-C(33)-C(28)	111.18(18)
C(8)-N(3)-Co(1)	98.38(12)	C(36)-C(33)-C(28)	111.77(19)
C(7)-N(3)-Co(1)	101.66(12)	C(35)-C(33)-C(28)	108.14(19)
C(19)-N(3)-Co(1)	121.04(13)	C(55)-B(1)-C(49)	112.74(18)
C(13)-N(4)-C(9)	120.42(19)	C(55)-B(1)-C(37)	106.42(17)
C(13)-N(4)-Co(1)	119.72(15)	C(49)-B(1)-C(37)	110.24(18)
C(9)-N(4)-Co(1)	119.86(14)	C(55)-B(1)-C(43)	114.64(18)
N(1)-C(1)-C(2)	110.35(17)	C(49)-B(1)-C(43)	103.75(17)
N(2)-C(2)-C(3)	120.6(2)	C(37)-B(1)-C(43)	109.05(18)
N(2)-C(2)-C(1)	115.88(18)	C(42)-C(37)-C(38)	115.1(2)
C(3)-C(2)-C(1)	123.6(2)	C(42)-C(37)-B(1)	124.39(19)
C(4)-C(3)-C(2)	119.0(2)	C(38)-C(37)-B(1)	120.46(19)
C(3)-C(4)-C(5)	119.8(2)	C(39)-C(38)-C(37)	122.9(2)
C(6)-C(5)-C(4)	118.9(2)	C(40)-C(39)-C(38)	119.1(2)
N(2)-C(6)-C(5)	120.3(2)	C(41)-C(40)-C(39)	120.6(2)
N(2)-C(6)-C(7)	116.49(18)	C(41)-C(40)-Cl(1)	119.17(16)
C(5)-C(6)-C(7)	122.94(19)	C(39)-C(40)-Cl(1)	120.19(17)
N(3)-C(7)-C(6)	113.79(17)	C(40)-C(41)-C(42)	119.2(2)
N(3)-C(8)-C(9)	110.49(17)	C(41)-C(42)-C(37)	122.8(2)
N(4)-C(9)-C(10)	121.0(2)	C(48)-C(43)-C(44)	115.2(2)
N(4)-C(9)-C(8)	115.42(19)	C(48)-C(43)-B(1)	127.57(19)
C(10)-C(9)-C(8)	123.5(2)	C(44)-C(43)-B(1)	117.21(19)
C(11)-C(10)-C(9)	118.9(2)	C(45)-C(44)-C(43)	123.5(2)
C(10)-C(11)-C(12)	119.6(2)	C(46)-C(45)-C(44)	118.5(2)
C(13)-C(12)-C(11)	119.1(2)	C(47)-C(46)-C(45)	120.8(2)
N(4)-C(13)-C(12)	120.7(2)	C(47)-C(46)-Cl(2)	120.82(18)
N(4)-C(13)-C(14)	116.60(18)	C(45)-C(46)-Cl(2)	118.35(18)
C(12)-C(13)-C(14)	122.34(19)	C(46)-C(47)-C(48)	119.2(2)
N(1)-C(14)-C(13)	114.16(16)	C(43)-C(48)-C(47)	122.8(2)
C(16)-C(15)-N(1)	110.19(17)	C(54)-C(49)-C(50)	115.1(2)
C(16)-C(15)-C(18)	108.39(19)	C(54)-C(49)-B(1)	123.70(19)
N(1)-C(15)-C(18)	111.91(17)	C(50)-C(49)-B(1)	120.83(19)
C(16)-C(15)-C(17)	108.64(18)	C(51)-C(50)-C(49)	123.0(2)
N(1)-C(15)-C(17)	107.64(17)	C(52)-C(51)-C(50)	118.9(2)
C(18)-C(15)-C(17)	110.01(18)	C(51)-C(52)-C(53)	121.3(2)
N(3)-C(19)-C(21)	110.72(17)	C(51)-C(52)-Cl(3)	119.16(17)
N(3)-C(19)-C(22)	107.26(18)	C(53)-C(52)-Cl(3)	119.50(18)
C(21)-C(19)-C(22)	108.8(2)	C(52)-C(53)-C(54)	118.4(2)
N(3)-C(19)-C(20)	112.50(18)	C(53)-C(54)-C(49)	123.2(2)
C(21)-C(19)-C(20)	107.72(19)	C(60)-C(55)-C(56)	114.8(2)
C(22)-C(19)-C(20)	109.80(19)	C(60)-C(55)-B(1)	123.4(2)
C(23)-O(1)-Co(1)	111.90(13)	C(56)-C(55)-B(1)	121.40(19)
C(24)-O(2)-Co(1)	111.43(13)	C(57)-C(56)-C(55)	123.8(2)
O(1)-C(23)-C(28)	124.98(19)	C(58)-C(57)-C(56)	118.3(2)
O(1)-C(23)-C(24)	115.35(18)	C(59)-C(58)-C(57)	121.1(2)
C(28)-C(23)-C(24)	119.67(19)	C(59)-C(58)-Cl(4)	119.33(19)
O(2)-C(24)-C(25)	123.1(2)	C(57)-C(58)-Cl(4)	119.5(2)
O(2)-C(24)-C(23)	115.74(18)	C(58)-C(59)-C(60)	119.2(2)
C(25)-C(24)-C(23)	121.13(19)	C(59)-C(60)-C(55)	122.7(2)
C(26)-C(25)-C(24)	119.7(2)		

**Tabelle 8.21.4 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (14)**  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (h a^*)^2 U_{11} + \dots + 2h k a^* b^* U_{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Co(1)	15(1)	13(1)	17(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
N(1)	19(1)	15(1)	20(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
N(2)	13(1)	16(1)	22(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
N(3)	21(1)	18(1)	19(1)	-2(1)	3(1)	0(1)
N(4)	17(1)	14(1)	20(1)	-2(1)	5(1)	0(1)
C(1)	23(1)	19(1)	19(1)	0(1)	5(1)	1(1)
C(2)	15(1)	19(1)	20(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C(3)	21(1)	19(1)	28(1)	3(1)	6(1)	2(1)
C(4)	21(1)	16(1)	38(1)	-2(1)	6(1)	-2(1)
C(5)	20(1)	19(1)	30(1)	-7(1)	-1(1)	1(1)
C(6)	15(1)	20(1)	20(1)	-4(1)	-1(1)	4(1)
C(7)	25(1)	20(1)	21(1)	-6(1)	1(1)	1(1)
C(8)	28(1)	27(1)	18(1)	1(1)	7(1)	1(1)
C(9)	24(1)	16(1)	24(1)	-3(1)	8(1)	-2(1)
C(10)	29(1)	23(1)	28(1)	-4(1)	13(1)	-1(1)
C(11)	19(1)	24(1)	43(2)	-7(1)	13(1)	-1(1)
C(12)	17(1)	20(1)	33(1)	-3(1)	1(1)	0(1)
C(13)	18(1)	12(1)	26(1)	-5(1)	1(1)	0(1)
C(14)	18(1)	19(1)	21(1)	2(1)	-2(1)	2(1)
C(15)	29(1)	20(1)	17(1)	-4(1)	-1(1)	-1(1)
C(16)	32(1)	26(1)	22(1)	-8(1)	3(1)	3(1)
C(17)	29(1)	21(1)	26(1)	-4(1)	-1(1)	-3(1)
C(18)	40(2)	29(1)	20(1)	-4(1)	-1(1)	2(1)
C(19)	26(1)	25(1)	19(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)
C(20)	42(2)	29(1)	21(1)	-2(1)	-3(1)	5(1)
C(21)	32(1)	30(1)	23(1)	0(1)	-4(1)	9(1)
C(22)	22(1)	43(1)	29(1)	-2(1)	-6(1)	-1(1)
O(1)	18(1)	18(1)	22(1)	0(1)	2(1)	2(1)
O(2)	21(1)	15(1)	21(1)	-2(1)	3(1)	0(1)
C(23)	20(1)	18(1)	18(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
C(24)	20(1)	20(1)	16(1)	-2(1)	0(1)	2(1)
C(25)	16(1)	22(1)	23(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
C(26)	19(1)	22(1)	21(1)	-1(1)	1(1)	3(1)
C(27)	22(1)	17(1)	26(1)	0(1)	2(1)	5(1)
C(28)	21(1)	19(1)	23(1)	1(1)	2(1)	0(1)
C(29)	22(1)	22(1)	31(1)	1(1)	8(1)	6(1)
C(30)	32(1)	32(1)	33(1)	-1(1)	12(1)	7(1)
C(31)	38(2)	33(1)	61(2)	16(1)	26(1)	18(1)
C(32)	20(1)	48(2)	49(2)	-13(1)	4(1)	6(1)
C(33)	21(1)	19(1)	36(1)	4(1)	4(1)	0(1)
C(34)	30(1)	23(1)	78(2)	12(1)	13(1)	1(1)
C(35)	30(1)	30(1)	34(1)	-4(1)	9(1)	-6(1)
C(36)	29(1)	30(1)	31(1)	7(1)	7(1)	-5(1)
B(1)	22(1)	19(1)	22(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
C(37)	19(1)	13(1)	27(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
C(38)	19(1)	22(1)	26(1)	-3(1)	1(1)	2(1)
C(39)	20(1)	19(1)	29(1)	-1(1)	8(1)	0(1)
C(40)	26(1)	16(1)	20(1)	-1(1)	6(1)	2(1)
C(41)	19(1)	20(1)	27(1)	-3(1)	-2(1)	1(1)
C(42)	21(1)	18(1)	25(1)	-2(1)	7(1)	0(1)
Cl(1)	30(1)	26(1)	21(1)	0(1)	5(1)	2(1)
C(43)	21(1)	19(1)	17(1)	-5(1)	1(1)	-3(1)
C(44)	22(1)	20(1)	24(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
C(45)	24(1)	21(1)	23(1)	-4(1)	2(1)	2(1)
C(46)	18(1)	30(1)	25(1)	-8(1)	6(1)	-1(1)
C(47)	26(1)	30(1)	23(1)	-2(1)	9(1)	-5(1)
C(48)	25(1)	21(1)	20(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
Cl(2)	22(1)	54(1)	43(1)	6(1)	13(1)	6(1)
C(49)	13(1)	21(1)	25(1)	-1(1)	5(1)	2(1)
C(50)	16(1)	24(1)	24(1)	2(1)	5(1)	-2(1)
C(51)	19(1)	29(1)	21(1)	-3(1)	2(1)	-1(1)
C(52)	23(1)	20(1)	29(1)	-4(1)	2(1)	-4(1)
C(53)	29(1)	23(1)	26(1)	3(1)	1(1)	-4(1)

C(54)	22(1)	27(1)	21(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
Cl(3)	49(1)	27(1)	30(1)	-2(1)	-3(1)	-15(1)
C(55)	24(1)	22(1)	16(1)	-2(1)	6(1)	2(1)
C(56)	26(1)	25(1)	28(1)	-4(1)	2(1)	2(1)
C(57)	41(2)	20(1)	34(1)	0(1)	13(1)	0(1)
C(58)	44(2)	28(1)	22(1)	7(1)	11(1)	16(1)
C(59)	26(1)	38(1)	35(1)	1(1)	4(1)	10(1)
C(60)	28(1)	27(1)	33(1)	1(1)	6(1)	3(1)
Cl(4)	63(1)	36(1)	48(1)	15(1)	18(1)	25(1)

Tabelle 8.21.5

H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für [Co(L-N<sup>4</sup>Bu<sub>2</sub>)(dbsq)](B(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>4</sub>) (14).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2471	1557	880	24
H(1B)	3749	1212	1144	24
H(3)	3645	2367	1366	27
H(4)	4333	2852	2330	30
H(5)	4223	2499	3366	28
H(7A)	3938	1709	4015	27
H(7B)	2428	1635	3656	27
H(8A)	2193	878	4244	29
H(8B)	2509	371	3871	29
H(10)	-266	862	3836	31
H(11)	-2020	1003	2936	34
H(12)	-1580	1118	1871	29
H(14A)	107	1055	1138	24
H(14B)	858	1540	1503	24
H(16A)	3831	506	805	40
H(16B)	3059	-11	568	40
H(16C)	3542	105	1343	40
H(17A)	950	-182	862	39
H(17B)	44	272	1034	39
H(17C)	1219	54	1594	39
H(18A)	1956	955	81	46
H(18B)	494	901	216	46
H(18C)	1157	435	-95	46
H(20A)	5690	921	5118	48
H(20B)	4134	822	5007	48
H(20C)	4674	1372	4860	48
H(21A)	5018	159	3657	44
H(21B)	4304	97	4273	44
H(21C)	5866	185	4400	44
H(22A)	6775	964	4095	49
H(22B)	5916	1474	3964	49
H(22C)	5817	1057	3389	49
H(25)	7013	202	2195	25
H(27)	5834	-1208	2606	27
H(30A)	8680	-876	1391	47
H(30B)	7812	-368	1347	47
H(30C)	7104	-913	1249	47
H(31A)	8962	-1435	2350	63
H(31B)	7399	-1519	2223	63
H(31C)	8186	-1336	2936	63
H(32A)	9127	-450	3076	59
H(32B)	9018	-92	2439	59
H(32C)	9918	-592	2509	59
H(34A)	3295	-1793	3157	65
H(34B)	4699	-1527	3411	65
H(34C)	4305	-1738	2667	65

---

H(35A)	1880	-804	2026	47
H(35B)	1651	-1377	2243	47
H(35C)	2727	-1259	1805	47
H(36A)	2257	-538	3212	45
H(36B)	3414	-791	3750	45
H(36C)	2104	-1108	3459	45
H(38)	11050	2393	3837	27
H(39)	10998	2342	2706	27
H(41)	7023	2209	2356	28
H(42)	7088	2249	3491	25
H(44)	7372	3145	4085	26
H(45)	5238	3363	4170	28
H(47)	5325	2260	5554	31
H(48)	7447	2033	5438	26
H(50)	10452	2762	5844	25
H(51)	11399	3529	6256	28
H(53)	10761	4097	4390	32
H(54)	9794	3328	3986	29
H(56)	8223	1467	4776	32
H(57)	9200	698	5167	37
H(59)	12712	1411	5673	40
H(60)	11717	2178	5279	35

---



**Tabelle 8.21.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Co(L-N<sup>4</sup>Bu<sub>2</sub>)(dbsq)](B(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>4</sub>) (14).**

Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>68</sub> BCl <sub>4</sub> CoN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Molmasse	1088.72	
Temperatur	400(2) K	
Strahlung	MoK $\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	$\Omega$ -scans	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Zelldimensionen	$a = 10.4778(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 26.8725(13)$ Å	$\beta = 102.927(6)^\circ$
	$c = 20.9771(14)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	5756.7(6) Å <sup>3</sup>	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.256 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.528 mm <sup>-1</sup>	
Kristallgröße	0.31 x 0.21 x 0.03 mm	
Gemessener $\theta$ -Bereich	2.60 bis 26.37°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	35029	
Unabhängige Reflexe	11621 (R <sub>int</sub> = 0.1475)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.9843 und 0.8533	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini S Ultra	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	11621 / 0 / 661	
Endgültige R-Werte [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0530, wR <sub>2</sub> = 0.0689	
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.2321, wR <sub>2</sub> = 0.1025	
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0250P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
GooF (alle Daten)	0.836	
Größtes Maximum und Minimum	0.236 und -0.208 eÅ <sup>-3</sup>	

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR<sub>2</sub> und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R<sub>1</sub> basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium F<sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F<sup>2</sup>) wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

Tabelle 8.21.7.

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  
 $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (14).

U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	3218(1)	771(1)	2494(1)	51(1)
N(1)	2122(3)	956(1)	1432(2)	59(1)
N(2)	3424(3)	1507(1)	2445(2)	52(1)
N(3)	3583(4)	989(1)	3615(2)	61(1)
N(4)	1428(3)	882(1)	2636(2)	53(1)
C(1)	2957(5)	1380(2)	1290(2)	81(2)
C(2)	3348(4)	1715(2)	1865(3)	62(1)
C(3)	3656(5)	2209(2)	1821(3)	84(2)
C(4)	4012(5)	2488(2)	2365(4)	88(2)
C(5)	4015(4)	2271(2)	2964(3)	80(2)
C(6)	3683(4)	1781(2)	2983(3)	60(1)
C(7)	3413(4)	1541(2)	3595(2)	78(1)
C(8)	2390(5)	754(2)	3769(2)	86(2)
C(9)	1204(5)	850(2)	3232(3)	67(1)
C(10)	-30(6)	911(2)	3340(3)	89(2)
C(11)	-1041(6)	1005(2)	2818(4)	89(2)
C(12)	-811(5)	1056(2)	2210(3)	82(2)
C(13)	467(5)	1003(2)	2135(3)	62(1)
C(14)	858(4)	1163(2)	1505(2)	79(1)
C(15)	1938(5)	562(2)	894(2)	72(1)
C(16)	3243(5)	330(2)	878(2)	108(2)
C(17)	1070(5)	154(2)	1095(2)	111(2)
C(18)	1305(5)	764(2)	216(2)	110(2)
C(19)	4818(5)	841(2)	4098(2)	76(1)
C(20)	4845(5)	994(2)	4805(2)	114(2)
C(21)	5013(5)	277(2)	4074(2)	105(2)
C(22)	5969(5)	1086(2)	3868(3)	118(2)
O(1)	3166(3)	40(1)	2573(1)	59(1)
O(2)	4980(3)	632(1)	2361(1)	63(1)
C(23)	4253(4)	-175(2)	2515(2)	54(1)
C(24)	5238(4)	169(2)	2387(2)	53(1)
C(25)	6431(4)	-29(2)	2301(2)	66(1)
C(26)	6684(4)	-530(2)	2342(2)	60(1)
C(27)	5703(4)	-845(1)	2487(2)	69(1)
C(28)	4510(4)	-694(2)	2571(2)	66(1)
C(29)	7959(4)	-748(2)	2233(3)	81(2)
C(30)	7881(6)	-740(3)	1505(4)	181(3)
C(31)	8217(6)	-1266(2)	2470(4)	202(4)
C(32)	9088(5)	-414(3)	2518(4)	214(4)
C(33)	3480(5)	-1056(2)	2728(3)	76(2)
C(34)	4042(6)	-1574(2)	2866(4)	181(3)
C(35)	2349(5)	-1082(2)	2129(3)	125(2)
C(36)	2958(6)	-885(2)	3309(3)	129(2)
B(1)	9203(5)	2431(2)	4583(3)	57(1)
C(37)	9106(4)	2358(1)	3797(2)	53(1)
C(38)	10238(4)	2355(1)	3553(3)	67(1)
C(39)	10221(5)	2326(2)	2899(3)	68(1)
C(40)	9051(5)	2299(2)	2446(2)	64(1)
C(41)	7912(5)	2275(2)	2661(3)	76(1)
C(42)	7948(4)	2302(2)	3324(3)	71(1)
Cl(1)	9002(1)	2298(1)	1616(1)	96(1)
C(43)	7735(4)	2535(2)	4720(2)	57(1)
C(44)	7004(5)	2923(2)	4386(2)	72(1)
C(45)	5747(5)	3046(2)	4446(2)	76(1)
C(46)	5210(5)	2781(2)	4864(3)	78(2)
C(47)	5875(6)	2407(2)	5221(3)	86(2)
C(48)	7137(5)	2285(2)	5148(2)	69(1)
Cl(2)	3634(1)	2927(1)	4942(1)	138(1)
C(49)	10023(4)	2940(2)	4844(3)	57(1)
C(50)	10487(4)	3035(2)	5503(3)	68(1)
C(51)	11066(4)	3478(2)	5743(2)	76(1)

C(52)	11218(4)	3847(2)	5320(3)	79(2)
C(53)	10767(5)	3777(2)	4670(3)	87(2)
C(54)	10204(4)	3333(2)	4444(2)	75(1)
C1(3)	11957(2)	4406(1)	5628(1)	127(1)
C(55)	9899(5)	1930(2)	4936(2)	63(1)
C(56)	9236(5)	1485(2)	4871(2)	88(2)
C(57)	9800(7)	1035(2)	5105(3)	105(2)
C(58)	11083(9)	1021(3)	5408(3)	104(2)
C(59)	11794(6)	1443(3)	5490(3)	115(2)
C(60)	11201(5)	1890(2)	5255(3)	91(2)
C1(4)	11856(2)	461(1)	5685(1)	181(1)

**Tabelle 8.21.8 Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Co(L-N<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(dbsq)](B(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>4</sub>) (14).**

Co(1)–O(2)	1.964(2)	C(17)–H(17A)	0.9600
Co(1)–O(1)	1.974(2)	C(17)–H(17B)	0.9600
Co(1)–N(2)	1.994(3)	C(17)–H(17C)	0.9600
Co(1)–N(4)	1.987(3)	C(18)–H(18A)	0.9600
Co(1)–N(1)	2.320(3)	C(18)–H(18B)	0.9600
Co(1)–N(3)	2.371(3)	C(18)–H(18C)	0.9600
N(1)–C(14)	1.475(4)	C(19)–C(21)	1.532(5)
N(1)–C(1)	1.506(4)	C(19)–C(20)	1.532(5)
N(1)–C(15)	1.527(5)	C(19)–C(22)	1.542(5)
N(2)–C(6)	1.324(5)	C(20)–H(20A)	0.9600
N(2)–C(2)	1.324(5)	C(20)–H(20B)	0.9600
N(3)–C(7)	1.494(4)	C(20)–H(20C)	0.9600
N(3)–C(8)	1.498(5)	C(21)–H(21A)	0.9600
N(3)–C(19)	1.507(5)	C(21)–H(21B)	0.9600
N(4)–C(13)	1.323(5)	C(21)–H(21C)	0.9600
N(4)–C(9)	1.324(5)	C(22)–H(22A)	0.9600
C(1)–C(2)	1.487(5)	C(22)–H(22B)	0.9600
C(1)–H(1A)	0.9700	C(22)–H(22C)	0.9600
C(1)–H(1B)	0.9700	O(1)–C(23)	1.307(4)
C(2)–C(3)	1.373(5)	O(2)–C(24)	1.274(4)
C(3)–C(4)	1.345(6)	C(23)–C(28)	1.421(5)
C(3)–H(3)	0.9300	C(23)–C(24)	1.453(5)
C(4)–C(5)	1.384(6)	C(24)–C(25)	1.407(5)
C(4)–H(4)	0.9300	C(25)–C(26)	1.370(5)
C(5)–C(6)	1.367(5)	C(25)–H(25)	0.9300
C(5)–H(5)	0.9300	C(26)–C(27)	1.417(5)
C(6)–C(7)	1.518(5)	C(26)–C(29)	1.523(5)
C(7)–H(7A)	0.9700	C(27)–C(28)	1.363(5)
C(7)–H(7B)	0.9700	C(27)–H(27)	0.9300
C(8)–C(9)	1.501(6)	C(28)–C(33)	1.542(5)
C(8)–H(8A)	0.9700	C(29)–C(31)	1.483(6)
C(8)–H(8B)	0.9700	C(29)–C(32)	1.499(6)
C(9)–C(10)	1.372(5)	C(29)–C(30)	1.511(7)
C(10)–C(11)	1.366(6)	C(30)–H(30A)	0.9600
C(10)–H(10)	0.9300	C(30)–H(30B)	0.9600
C(11)–C(12)	1.356(6)	C(30)–H(30C)	0.9600
C(11)–H(11)	0.9300	C(31)–H(31A)	0.9600
C(12)–C(13)	1.390(5)	C(31)–H(31B)	0.9600
C(12)–H(12)	0.9300	C(31)–H(31C)	0.9600
C(13)–C(14)	1.530(5)	C(32)–H(32A)	0.9600
C(14)–H(14A)	0.9700	C(32)–H(32B)	0.9600
C(14)–H(14B)	0.9700	C(32)–H(32C)	0.9600
C(15)–C(16)	1.511(5)	C(33)–C(36)	1.515(5)
C(15)–C(18)	1.527(5)	C(33)–C(34)	1.513(6)
C(15)–C(17)	1.542(5)	C(33)–C(35)	1.524(6)
C(16)–H(16A)	0.9600	C(34)–H(34A)	0.9600
C(16)–H(16B)	0.9600	C(34)–H(34B)	0.9600
C(16)–H(16C)	0.9600	C(34)–H(34C)	0.9600

C(35)-H(35A)	0.9600	C(46)-C(47)	1.351(6)
C(35)-H(35B)	0.9600	C(46)-Cl(2)	1.740(5)
C(35)-H(35C)	0.9600	C(47)-C(48)	1.404(5)
C(36)-H(36A)	0.9600	C(47)-H(47)	0.9300
C(36)-H(36B)	0.9600	C(48)-H(48)	0.9300
C(36)-H(36C)	0.9600	C(49)-C(54)	1.388(5)
B(1)-C(55)	1.628(6)	C(49)-C(50)	1.382(5)
B(1)-C(37)	1.640(6)	C(50)-C(51)	1.379(5)
B(1)-C(49)	1.642(6)	C(50)-H(50)	0.9300
B(1)-C(43)	1.650(6)	C(51)-C(52)	1.364(6)
C(37)-C(38)	1.393(5)	C(51)-H(51)	0.9300
C(37)-C(42)	1.393(5)	C(52)-C(53)	1.352(6)
C(38)-C(39)	1.371(5)	C(52)-Cl(3)	1.746(5)
C(38)-H(38)	0.9300	C(53)-C(54)	1.368(5)
C(39)-C(40)	1.376(6)	C(53)-H(53)	0.9300
C(39)-H(39)	0.9300	C(54)-H(54)	0.9300
C(40)-C(41)	1.368(5)	C(55)-C(56)	1.375(5)
C(40)-Cl(1)	1.730(5)	C(55)-C(60)	1.383(6)
C(41)-C(42)	1.386(5)	C(56)-C(57)	1.385(6)
C(41)-H(41)	0.9300	C(56)-H(56)	0.9300
C(42)-H(42)	0.9300	C(57)-C(58)	1.353(7)
C(43)-C(44)	1.387(5)	C(57)-H(57)	0.9300
C(43)-C(48)	1.379(5)	C(58)-C(59)	1.348(7)
C(44)-C(45)	1.391(5)	C(58)-Cl(4)	1.745(6)
C(44)-H(44)	0.9300	C(59)-C(60)	1.391(7)
C(45)-C(46)	1.346(6)	C(59)-H(59)	0.9300
C(45)-H(45)	0.9300	C(60)-H(60)	0.9300
O(2)-Co(1)-O(1)	82.35(10)	C(4)-C(3)-H(3)	119.8
O(2)-Co(1)-N(2)	93.74(11)	C(2)-C(3)-H(3)	119.8
O(1)-Co(1)-N(2)	175.39(13)	C(3)-C(4)-C(5)	118.7(5)
O(2)-Co(1)-N(4)	177.61(12)	C(3)-C(4)-H(4)	120.7
O(1)-Co(1)-N(4)	95.27(12)	C(5)-C(4)-H(4)	120.7
N(2)-Co(1)-N(4)	88.62(12)	C(6)-C(5)-C(4)	118.9(5)
O(2)-Co(1)-N(1)	100.57(12)	C(6)-C(5)-H(5)	120.5
O(1)-Co(1)-N(1)	106.10(12)	C(4)-C(5)-H(5)	120.5
N(2)-Co(1)-N(1)	76.96(15)	N(2)-C(6)-C(5)	120.9(5)
N(4)-Co(1)-N(1)	80.31(15)	N(2)-C(6)-C(7)	116.4(4)
O(2)-Co(1)-N(3)	103.86(12)	C(5)-C(6)-C(7)	122.1(5)
O(1)-Co(1)-N(3)	99.35(11)	N(3)-C(7)-C(6)	113.7(3)
N(2)-Co(1)-N(3)	79.15(15)	N(3)-C(7)-H(7A)	108.8
N(4)-Co(1)-N(3)	76.22(15)	C(6)-C(7)-H(7A)	108.8
N(1)-Co(1)-N(3)	146.68(12)	N(3)-C(7)-H(7B)	108.8
C(14)-N(1)-C(1)	108.1(3)	C(6)-C(7)-H(7B)	108.8
C(14)-N(1)-C(15)	111.7(3)	H(7A)-C(7)-H(7B)	107.7
C(1)-N(1)-C(15)	111.2(3)	N(3)-C(8)-C(9)	110.9(4)
C(14)-N(1)-Co(1)	104.1(2)	N(3)-C(8)-H(8A)	109.5
C(1)-N(1)-Co(1)	99.6(3)	C(9)-C(8)-H(8A)	109.5
C(15)-N(1)-Co(1)	121.0(3)	N(3)-C(8)-H(8B)	109.5
C(6)-N(2)-C(2)	120.6(4)	C(9)-C(8)-H(8B)	109.5
C(6)-N(2)-Co(1)	120.6(3)	H(8A)-C(8)-H(8B)	108.1
C(2)-N(2)-Co(1)	118.7(3)	N(4)-C(9)-C(10)	121.3(5)
C(7)-N(3)-C(8)	109.0(3)	N(4)-C(9)-C(8)	115.3(4)
C(7)-N(3)-C(19)	111.0(4)	C(10)-C(9)-C(8)	123.3(5)
C(8)-N(3)-C(19)	112.2(4)	C(9)-C(10)-C(11)	118.7(5)
C(7)-N(3)-Co(1)	103.0(2)	C(9)-C(10)-H(10)	120.6
C(8)-N(3)-Co(1)	98.7(3)	C(11)-C(10)-H(10)	120.6
C(19)-N(3)-Co(1)	121.7(3)	C(12)-C(11)-C(10)	120.2(5)
C(13)-N(4)-C(9)	120.1(4)	C(12)-C(11)-H(11)	119.9
C(13)-N(4)-Co(1)	119.5(3)	C(10)-C(11)-H(11)	119.9
C(9)-N(4)-Co(1)	120.3(3)	C(11)-C(12)-C(13)	118.3(5)
C(2)-C(1)-N(1)	111.4(4)	C(11)-C(12)-H(12)	120.8
C(2)-C(1)-H(1A)	109.3	C(13)-C(12)-H(12)	120.8
N(1)-C(1)-H(1A)	109.3	N(4)-C(13)-C(12)	121.1(5)
C(2)-C(1)-H(1B)	109.3	N(4)-C(13)-C(14)	116.9(4)
N(1)-C(1)-H(1B)	109.3	C(12)-C(13)-C(14)	121.4(5)
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.0	N(1)-C(14)-C(13)	113.9(4)
N(2)-C(2)-C(3)	120.2(4)	N(1)-C(14)-H(14A)	108.8
N(2)-C(2)-C(1)	116.0(4)	C(13)-C(14)-H(14A)	108.8
C(3)-C(2)-C(1)	123.8(5)	N(1)-C(14)-H(14B)	108.8
C(4)-C(3)-C(2)	120.4(5)	C(13)-C(14)-H(14B)	108.8

H(14A)-C(14)-H(14B)	107.7	C(26)-C(29)-C(32)	110.4(4)
C(16)-C(15)-N(1)	109.7(4)	C(31)-C(29)-C(30)	108.5(5)
C(16)-C(15)-C(18)	109.4(4)	C(26)-C(29)-C(30)	107.2(4)
N(1)-C(15)-C(18)	113.5(4)	C(32)-C(29)-C(30)	104.6(5)
C(16)-C(15)-C(17)	107.7(4)	C(29)-C(30)-H(30A)	109.5
N(1)-C(15)-C(17)	106.1(4)	C(29)-C(30)-H(30B)	109.5
C(18)-C(15)-C(17)	110.3(4)	H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5	C(29)-C(30)-H(30C)	109.5
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5	H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
C(15)-C(16)-H(16C)	109.5	C(29)-C(31)-H(31A)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	C(29)-C(31)-H(31B)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(15)-C(17)-H(17A)	109.5	C(29)-C(31)-H(31C)	109.5
C(15)-C(17)-H(17B)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5	H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5
C(15)-C(17)-H(17C)	109.5	C(29)-C(32)-H(32A)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5	C(29)-C(32)-H(32B)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5
C(15)-C(18)-H(18A)	109.5	C(29)-C(32)-H(32C)	109.5
C(15)-C(18)-H(18B)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5
C(15)-C(18)-H(18C)	109.5	C(36)-C(33)-C(34)	108.6(5)
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	C(36)-C(33)-C(28)	112.1(4)
H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(34)-C(33)-C(28)	111.1(4)
N(3)-C(19)-C(21)	109.8(4)	C(36)-C(33)-C(35)	108.8(4)
N(3)-C(19)-C(20)	114.0(4)	C(34)-C(33)-C(35)	108.3(5)
C(21)-C(19)-C(20)	108.8(4)	C(28)-C(33)-C(35)	107.8(4)
N(3)-C(19)-C(22)	107.0(4)	C(33)-C(34)-H(34A)	109.5
C(21)-C(19)-C(22)	107.0(4)	C(33)-C(34)-H(34B)	109.5
C(20)-C(19)-C(22)	110.0(4)	H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
C(19)-C(20)-H(20A)	109.5	C(33)-C(34)-H(34C)	109.5
C(19)-C(20)-H(20B)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5	H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5
C(19)-C(20)-H(20C)	109.5	C(33)-C(35)-H(35A)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5	C(33)-C(35)-H(35B)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35B)	109.5
C(19)-C(21)-H(21A)	109.5	C(33)-C(35)-H(35C)	109.5
C(19)-C(21)-H(21B)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5	H(35B)-C(35)-H(35C)	109.5
C(19)-C(21)-H(21C)	109.5	C(33)-C(36)-H(36A)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5	C(33)-C(36)-H(36B)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5	H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5
C(19)-C(22)-H(22A)	109.5	C(33)-C(36)-H(36C)	109.5
C(19)-C(22)-H(22B)	109.5	H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5	H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5
C(19)-C(22)-H(22C)	109.5	C(55)-B(1)-C(37)	106.1(3)
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5	C(55)-B(1)-C(49)	113.0(4)
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5	C(37)-B(1)-C(49)	110.2(3)
C(23)-O(1)-Co(1)	113.0(2)	C(55)-B(1)-C(43)	113.6(4)
C(24)-O(2)-Co(1)	112.2(2)	C(37)-B(1)-C(43)	110.1(4)
O(1)-C(23)-C(28)	125.4(4)	C(49)-B(1)-C(43)	103.9(3)
O(1)-C(23)-C(24)	114.0(4)	C(38)-C(37)-C(42)	114.5(4)
C(28)-C(23)-C(24)	120.6(4)	C(38)-C(37)-B(1)	120.2(4)
O(2)-C(24)-C(25)	123.3(4)	C(42)-C(37)-B(1)	125.3(4)
O(2)-C(24)-C(23)	118.4(4)	C(39)-C(38)-C(37)	123.2(4)
C(25)-C(24)-C(23)	118.2(4)	C(39)-C(38)-H(38)	118.4
C(26)-C(25)-C(24)	121.8(4)	C(37)-C(38)-H(38)	118.4
C(26)-C(25)-H(25)	119.1	C(40)-C(39)-C(38)	120.3(4)
C(24)-C(25)-H(25)	119.1	C(40)-C(39)-H(39)	119.8
C(25)-C(26)-C(27)	117.6(3)	C(38)-C(39)-H(39)	119.8
C(25)-C(26)-C(29)	122.2(4)	C(41)-C(40)-C(39)	118.9(5)
C(27)-C(26)-C(29)	120.2(4)	C(41)-C(40)-Cl(1)	120.0(4)
C(28)-C(27)-C(26)	125.4(4)	C(39)-C(40)-Cl(1)	121.1(4)
C(28)-C(27)-H(27)	117.3	C(40)-C(41)-C(42)	119.9(5)
C(26)-C(27)-H(27)	117.3	C(40)-C(41)-H(41)	120.0
C(27)-C(28)-C(23)	116.4(4)	C(42)-C(41)-H(41)	120.0
C(27)-C(28)-C(33)	123.0(4)	C(41)-C(42)-C(37)	123.0(4)
C(23)-C(28)-C(33)	120.6(4)	C(41)-C(42)-H(42)	118.5
C(31)-C(29)-C(26)	114.4(4)	C(37)-C(42)-H(42)	118.5
C(31)-C(29)-C(32)	111.2(6)	C(44)-C(43)-C(48)	114.5(4)

C(44)-C(43)-B(1)	118.0(4)	C(51)-C(52)-Cl(3)	119.4(5)
C(48)-C(43)-B(1)	127.4(4)	C(53)-C(52)-Cl(3)	121.2(5)
C(43)-C(44)-C(45)	124.0(4)	C(52)-C(53)-C(54)	119.8(5)
C(43)-C(44)-H(44)	118.0	C(52)-C(53)-H(53)	120.1
C(45)-C(44)-H(44)	118.0	C(54)-C(53)-H(53)	120.1
C(46)-C(45)-C(44)	118.4(4)	C(49)-C(54)-C(53)	124.1(5)
C(46)-C(45)-H(45)	120.8	C(49)-C(54)-H(54)	117.9
C(44)-C(45)-H(45)	120.8	C(53)-C(54)-H(54)	117.9
C(47)-C(46)-C(45)	121.1(5)	C(56)-C(55)-C(60)	113.7(5)
C(47)-C(46)-Cl(2)	119.9(5)	C(56)-C(55)-B(1)	120.7(5)
C(45)-C(46)-Cl(2)	119.0(5)	C(60)-C(55)-B(1)	125.2(5)
C(46)-C(47)-C(48)	119.6(4)	C(57)-C(56)-C(55)	123.9(5)
C(46)-C(47)-H(47)	120.2	C(57)-C(56)-H(56)	118.1
C(48)-C(47)-H(47)	120.2	C(55)-C(56)-H(56)	118.1
C(43)-C(48)-C(47)	122.3(4)	C(58)-C(57)-C(56)	119.5(6)
C(43)-C(48)-H(48)	118.9	C(58)-C(57)-H(57)	120.2
C(47)-C(48)-H(48)	118.9	C(56)-C(57)-H(57)	120.2
C(54)-C(49)-C(50)	113.5(4)	C(59)-C(58)-C(57)	119.9(7)
C(54)-C(49)-B(1)	124.4(5)	C(59)-C(58)-Cl(4)	118.8(7)
C(50)-C(49)-B(1)	121.9(4)	C(57)-C(58)-Cl(4)	121.3(7)
C(49)-C(50)-C(51)	123.6(4)	C(58)-C(59)-C(60)	119.5(6)
C(49)-C(50)-H(50)	118.2	C(58)-C(59)-H(59)	120.3
C(51)-C(50)-H(50)	118.2	C(60)-C(59)-H(59)	120.3
C(52)-C(51)-C(50)	119.7(5)	C(55)-C(60)-C(59)	123.5(5)
C(52)-C(51)-H(51)	120.2	C(55)-C(60)-H(60)	118.2
C(50)-C(51)-H(51)	120.2	C(59)-C(60)-H(60)	118.2
C(51)-C(52)-C(53)	119.4(5)		

**Tabelle 8.21.9 Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (14).**  
 Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:  $-2\pi^2 [ (ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Co(1)	50(1)	41(1)	62(1)	-1(1)	14(1)	5(1)
N(1)	59(2)	62(2)	51(3)	-6(2)	5(2)	0(2)
N(2)	57(2)	41(2)	57(3)	0(2)	11(2)	5(2)
N(3)	67(3)	63(3)	50(3)	-4(2)	6(2)	5(2)
N(4)	50(3)	49(2)	57(3)	-7(2)	6(2)	6(2)
C(1)	106(4)	71(3)	66(4)	15(3)	21(3)	-4(3)
C(2)	72(3)	51(3)	63(4)	-9(3)	15(3)	1(3)
C(3)	100(4)	38(3)	122(5)	11(3)	40(4)	2(3)
C(4)	99(4)	31(3)	137(6)	-5(4)	31(4)	-4(3)
C(5)	78(4)	53(4)	96(5)	-11(3)	-5(3)	-2(3)
C(6)	65(3)	45(3)	64(4)	-6(3)	5(3)	2(2)
C(7)	103(4)	67(3)	56(4)	-22(3)	-1(3)	9(3)
C(8)	95(4)	101(4)	67(4)	-5(3)	30(3)	-5(4)
C(9)	60(4)	77(3)	66(4)	-9(3)	17(3)	3(3)
C(10)	75(4)	114(4)	88(5)	-15(4)	40(4)	-4(4)
C(11)	61(4)	91(4)	121(6)	-24(4)	33(4)	-3(3)
C(12)	47(3)	90(4)	105(5)	-26(3)	12(3)	6(3)
C(13)	57(3)	53(3)	75(4)	-9(3)	13(3)	7(2)
C(14)	65(4)	86(3)	72(4)	-2(3)	-11(3)	24(3)
C(15)	95(4)	62(3)	50(4)	-16(3)	0(3)	-7(3)
C(16)	118(5)	118(4)	89(5)	-46(3)	22(3)	23(4)
C(17)	128(5)	82(4)	103(5)	-17(3)	-14(4)	-33(4)
C(18)	143(5)	118(4)	55(4)	-5(4)	-7(3)	0(4)
C(19)	81(4)	80(4)	55(4)	-4(3)	-10(3)	4(3)
C(20)	153(5)	118(4)	54(4)	-5(3)	-12(3)	2(4)
C(21)	123(5)	95(4)	76(4)	3(3)	-22(3)	27(4)
C(22)	71(4)	153(5)	117(5)	-6(4)	-9(3)	-19(4)
O(1)	50(2)	56(2)	75(2)	3(2)	18(2)	-1(2)
O(2)	66(2)	42(2)	84(2)	-3(2)	24(2)	-1(2)
C(23)	41(3)	56(3)	65(3)	-7(2)	10(2)	-4(3)
C(24)	45(3)	52(3)	61(3)	-9(2)	13(2)	-1(3)
C(25)	56(3)	56(3)	92(4)	4(2)	31(3)	3(3)
C(26)	46(3)	54(3)	84(4)	-2(2)	22(3)	8(3)
C(27)	64(3)	42(3)	101(4)	-1(2)	19(3)	15(3)
C(28)	60(3)	37(3)	98(4)	1(2)	15(3)	6(3)
C(29)	54(3)	73(3)	124(5)	-12(3)	35(3)	18(3)
C(30)	160(7)	245(8)	155(7)	-6(7)	72(6)	91(6)
C(31)	149(6)	126(5)	375(11)	92(6)	155(7)	94(5)
C(32)	50(4)	184(7)	408(13)	-138(8)	54(6)	-4(5)
C(33)	59(3)	43(3)	127(5)	3(3)	21(3)	-8(3)
C(34)	126(5)	57(4)	383(11)	72(5)	104(6)	11(4)
C(35)	100(5)	121(5)	151(6)	-18(4)	25(4)	-54(4)
C(36)	154(6)	126(5)	125(6)	5(4)	68(5)	-34(4)
B(1)	53(4)	64(4)	55(4)	-1(3)	15(3)	-2(3)
C(37)	40(3)	55(3)	64(4)	2(2)	13(3)	7(2)
C(38)	46(3)	80(3)	73(4)	-8(3)	9(3)	7(2)
C(39)	62(4)	68(3)	81(4)	-3(3)	29(3)	2(3)
C(40)	69(4)	59(3)	64(4)	-9(3)	14(3)	5(3)
C(41)	65(4)	91(4)	67(4)	-15(3)	7(3)	1(3)
C(42)	49(3)	91(4)	74(4)	-16(3)	17(3)	-2(3)
Cl(1)	128(1)	97(1)	65(1)	-5(1)	23(1)	4(1)
C(43)	55(3)	52(3)	65(4)	-8(2)	17(3)	-8(3)
C(44)	60(3)	77(3)	89(4)	4(3)	38(3)	2(3)
C(45)	68(4)	77(3)	82(4)	-2(3)	18(3)	11(3)
C(46)	59(4)	104(4)	75(5)	-24(3)	23(3)	-6(3)
C(47)	80(4)	106(5)	83(5)	-19(4)	41(4)	-27(4)
C(48)	68(4)	70(3)	70(4)	-1(3)	16(3)	-3(3)
Cl(2)	72(1)	208(2)	146(2)	-5(1)	53(1)	14(1)
C(49)	41(3)	69(3)	61(4)	-3(3)	11(3)	-1(2)
C(50)	59(3)	79(4)	68(4)	6(3)	17(3)	-9(3)
C(51)	69(4)	89(4)	67(4)	-19(3)	7(3)	-16(3)
C(52)	60(3)	65(4)	101(5)	-3(4)	-3(3)	-7(3)
C(53)	91(4)	79(4)	79(5)	1(4)	-7(3)	-15(3)
C(54)	81(4)	76(3)	61(4)	-14(3)	3(3)	-6(3)

C1(3)	147(1)	94(1)	122(1)	-13(1)	-11(1)	-40(1)
C(55)	58(4)	67(4)	64(4)	-9(3)	15(3)	1(3)
C(56)	87(4)	70(4)	101(5)	-6(3)	11(3)	7(4)
C(57)	119(6)	77(5)	119(6)	-1(4)	29(5)	-1(4)
C(58)	133(7)	98(5)	88(5)	11(4)	41(5)	37(5)
C(59)	88(5)	130(6)	115(6)	11(5)	0(4)	28(5)
C(60)	64(4)	94(5)	112(5)	9(3)	12(4)	6(3)
C1(4)	229(2)	139(2)	181(2)	61(1)	62(2)	98(2)

Tabelle 8.21.10

H-Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ] für  
 $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (14).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3735	1248	1173	97
H(1B)	2472	1569	921	97
H(3)	3617	2352	1413	101
H(4)	4252	2819	2338	106
H(5)	4240	2457	3347	96
H(7A)	3998	1685	3975	94
H(7B)	2523	1619	3623	94
H(8A)	2248	888	4177	103
H(8B)	2526	398	3823	103
H(10)	-176	889	3760	107
H(11)	-1890	1035	2879	107
H(12)	-1491	1124	1853	98
H(14A)	180	1059	1135	94
H(14B)	906	1523	1496	94
H(16A)	3800	575	747	163
H(16B)	3111	59	572	163
H(16C)	3648	207	1306	163
H(17A)	1072	-134	824	166
H(17B)	191	276	1040	166
H(17C)	1408	66	1544	166
H(18A)	1864	1011	92	165
H(18B)	473	910	226	165
H(18C)	1179	496	-95	165
H(20A)	4754	1349	4827	171
H(20B)	5661	893	5083	171
H(20C)	4135	835	4946	171
H(21A)	4313	111	4216	157
H(21B)	5834	188	4358	157
H(21C)	5014	178	3635	157
H(22A)	5912	1007	3417	178
H(22B)	6781	963	4127	178
H(22C)	5930	1441	3919	178
H(25)	7066	187	2213	79
H(27)	5889	-1184	2528	83
H(30A)	8680	-869	1419	272
H(30B)	7754	-404	1348	272
H(30C)	7159	-942	1286	272
H(31A)	8284	-1277	2934	302
H(31B)	9023	-1381	2375	302
H(31C)	7512	-1477	2255	302
H(32A)	9115	-359	2973	320
H(32B)	8980	-101	2291	320
H(32C)	9890	-567	2471	320
H(34A)	4830	-1558	3203	272
H(34B)	4237	-1710	2476	272
H(34C)	3415	-1783	3008	272



---

H(35A)	1664	-1287	2225	187
H(35B)	2652	-1223	1769	187
H(35C)	2017	-753	2016	187
H(36A)	2359	-1129	3406	194
H(36B)	2511	-573	3208	194
H(36C)	3672	-845	3682	194
H(38)	11044	2374	3848	81
H(39)	11005	2324	2761	82
H(41)	7115	2240	2362	91
H(42)	7163	2282	3460	85
H(44)	7377	3112	4104	87
H(45)	5288	3305	4204	91
H(47)	5499	2231	5515	103
H(48)	7585	2026	5396	83
H(50)	10404	2787	5800	82
H(51)	11352	3525	6192	91
H(53)	10839	4031	4378	104
H(54)	9926	3292	3994	90
H(56)	8357	1485	4656	105
H(57)	9300	746	5055	126
H(59)	12674	1436	5702	138
H(60)	11708	2178	5315	110

---

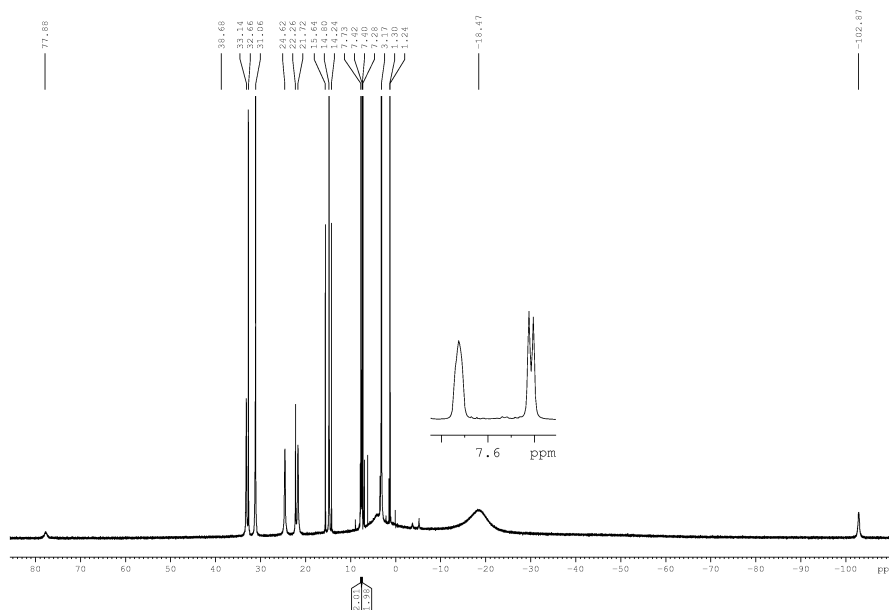


Abbildung 8.21.1: NMR-Spektrum für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (14)

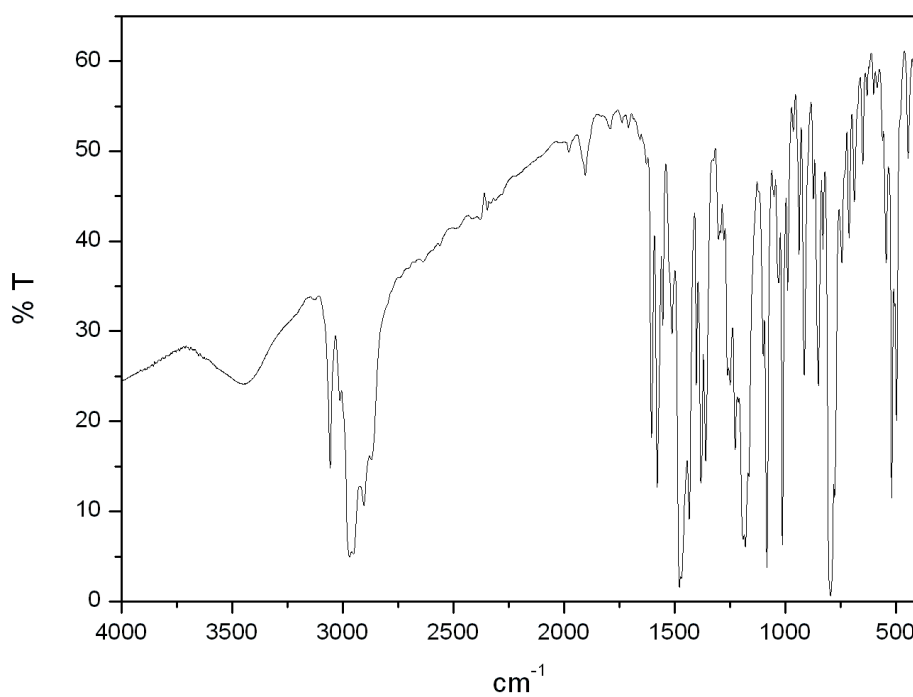


Abbildung 8.21.2: IR-Spektrum für  $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dbsq})](\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_4)$  (14)

## 9 Lebenslauf

Michèle Alexandra Graf

geboren am 21.04.1979 in Kirchheimbolanden

ledig

### Schulbildung:

1985 – 1989	Grundschule in Kirchheimbolanden
1989 – 1998	Nordpfalzgymnasium Kirchheimbolanden
Juni 1998	Abitur

### Studium:

Oktober 1998	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Kaiserslautern
September 2000	Abschluss der Diplomvorprüfungen
Januar 2003	Abschluss der Diplomprüfungen
Februar - Dezember 2003	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. H.-J. Krüger, Ph. D. Thema: „Synthese von Eisen(II)-Komplexen mit interessanten magnetischen Eigenschaften“
seit Dezember 2003	Promotion im Arbeitskreis von Prof. H.-J. Krüger, Ph. D. Thema: „Untersuchungen zu Spincrossover und Valenztautomerie an Eisen(II)- bzw. Kobalt(II)-Komplexen“